

Tương quan giữa kháng sinh Ciprofloxacin, Ofloxacin và các thông số chất lượng nước sông Sài Gòn

Nguyễn Phú Bảo^{1,2*}, Phạm Hồng Nhật², Đinh Quốc Túc¹

¹Trường Đại học Bách khoa, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh

²Viện Nhiệt đới Môi trường

Ngày nhận bài 26/8/2022; ngày chuyển phản biện 31/8/2022; ngày nhận phản biện 20/9/2022; ngày chấp nhận đăng 23/9/2022

Tóm tắt:

Một số nghiên cứu gần đây đã chứng minh cho sự xuất hiện của kháng sinh trong nước sông Sài Gòn nhưng có rất ít thông tin về sự hiện diện và tương quan của nó với chất lượng nước. Trong nghiên cứu này, 2 kháng sinh tiêu biểu là Ciprofloxacin (Cip) và Ofloxacin (Of) được lựa chọn nghiên cứu về tương quan với thông số chất lượng nước. Kết quả cho thấy, biến động nồng độ kháng sinh là tăng dần từ vùng đầu nguồn (nồng độ trung bình của Cip khoảng 81 ng/l và Of khoảng 59 ng/l) đến giữa đoạn sông (Cip 269 ng/l và Of 207 ng/l) và cuối nguồn (Cip 341 ng/l và Of 276 ng/l). Nồng độ kháng sinh ở vùng đầu nguồn nhỏ hơn rất nhiều lần so với giá trị trung bình toàn khu vực với mức chênh lệch khoảng 226,3% đối với Cip (nồng độ trung bình khoảng 265,0 ng/l) và 253,0% đối với Of (nồng độ trung bình khoảng 209 ng/l). Tương quan giữa kháng sinh với thông số chất lượng nước cũng gia tăng theo thứ tự tương ứng, hệ số tương quan 2 biến nhỏ hơn hệ số tương quan 3 biến ngẫu nhiên và nhỏ hơn hệ số tương quan nhiều hơn 3 biến. Do đó, khi đánh giá về tương quan kháng sinh với chất lượng nước cần phải xét đến tương quan với càng nhiều thông số càng tốt.

Từ khóa: chất lượng nước, Ciprofloxacin, Ofloxacin, sông Sài Gòn, tương quan đa biến.

Chỉ số phân loại: 2.7

Đặt vấn đề

Kháng sinh là một trong những chất ô nhiễm mới, đã được sử dụng với số lượng lớn trong vài thập kỷ qua, nhưng cho đến gần đây sự tồn tại của những chất này trong môi trường vẫn chưa được chú ý nhiều [1]. Ngoài tác dụng tích cực là diệt khuẩn hoặc kìm hãm sự phát triển của vi khuẩn thì khi thải vào môi trường hoặc tồn dư chất kháng sinh... sẽ gây ô nhiễm môi trường. Các nghiên cứu đã cho thấy, sự có mặt của chất kháng sinh trong nước mặt gây tác động rõ rệt đến hệ sinh thái nước như hiện tượng kháng kháng sinh [2, 3], gây ra sự ức chế đối với hoạt tính phân hủy chất ô nhiễm của vi khuẩn [4], rủi ro môi trường [5], hệ sinh thái [6]...

Sông Sài Gòn có chức năng cấp nước tưới cho 58.350 ha đất nông nghiệp trong lưu vực, cấp nước cho Nhà máy nước Tân Hiệp của TP Hồ Chí Minh (công suất khoảng 300.000 m³/ngày) và Nhà máy nước Thủ Dầu Một của tỉnh Bình Dương (công suất khoảng 30.000 m³/ngày) [7]. Ước tính, tổng lưu lượng nước thô được khai thác để cung cấp nước cho các nhà máy xử lý nước và sinh hoạt của khu vực TP Hồ Chí Minh khoảng 1 triệu m³/ngày [8]. Ngoài chức năng cấp nước, sông Sài Gòn còn phải tiếp nhận nước thải sinh hoạt đô thị, chiếm khoảng 63% tổng lưu lượng nước thải của thành phố (khoảng 1,2 triệu m³/ngày), nước thải từ các trang trại chăn nuôi (hơn 21,46 triệu m³/ngày), nuôi trồng thủy sản (1.688 m³/ngày), nước thải từ các bệnh viện (14.796 m³/ngày) [8]..., đây là những nguồn nước thải có chứa nhiều loại kháng

sinh. Theo thống kê, kháng sinh chiếm 70% trong tổng số thuốc được sử dụng cho chăn nuôi gia súc, gia cầm, nuôi trồng thủy sản [9], chi phí cho thuốc kháng sinh chiếm khoảng 36% tổng chi phí cho thuốc chữa bệnh và một số bệnh viện còn chiếm một tỷ lệ rất cao như Bệnh viện Nhi đồng TP Hồ Chí Minh (89%), các bệnh viện đa khoa (43%) [10]. Một số nghiên cứu về chất lượng nước ở lưu vực sông Sài Gòn đã cho thấy có sự xuất hiện kháng sinh thuộc chất gây rối loạn nội tiết phthalate ester (PEs) với tần suất xuất hiện khá cao tương ứng trong nước và bùn như FQs (33 và 62%), TCs (33 và 57%) và PEs (25 và 100%) [11]. Nghiên cứu về dư lượng kháng sinh trong trầm tích, nước ao nuôi tôm ở khu vực huyện Cần Giò, TP Hồ Chí Minh [12] cũng đã cho thấy sự biến động, di chuyển của một số chất kháng sinh trong trầm tích, trong vi khuẩn *E. coli*.

Như vậy, đã có nguồn thải, sự di chuyển kháng sinh vào trong nước sông Sài Gòn và sự xuất hiện của các hợp chất này trong môi trường nước đã làm dấy lên lo ngại về độc tính đối với sinh vật dưới nước, sự xuất hiện của các chủng vi khuẩn kháng kháng sinh. Hiện nay, chương trình quan trắc về chất lượng nước sông Sài Gòn là chủ yếu tập trung vào chất lượng nước, mực nước, dòng chảy, lưu lượng, thuốc bảo vệ thực vật, ô nhiễm kim loại nặng... [13], nhưng quan trắc dư lượng kháng sinh chưa được thực hiện do nồng độ kháng sinh trong nước rất thấp (chỉ vài ng/l đến vài trăm ng/l) [1], đòi hỏi kỹ thuật cao (sử dụng HPLC/MS hoặc HPLC/MS-MS) [14] và kinh phí nhiều nên việc nghiên cứu tương quan giữa kháng sinh với thông số chất lượng nước là cần thiết. Do đó, mục tiêu của nghiên cứu

*Tác giả liên hệ: Email: nguyennphubaohien@yahoo.com

Correlation between Ciprofloxacin, Ofloxacin antibiotics and basic quality parameters in the water of Saigon river

Phu Bao Nguyen^{1,2*}, Hong Nhat Pham²,
Quoc Tuc Dinh¹

¹University of Technology,

Vietnam National University Ho Chi Minh City

²Vietnam Institute for Tropical Technology
and Environment Protection

Received 26 August 2022; accepted 23 September 2022

Abstract:

Several recent studies have revealed the presence of antibiotics in the Saigon river water; however, little information is known about its abundance and correlation with water quality. Two typical antibiotics, Ciprofloxacin and Ofloxacin, were selected for this study to examine how they correlate with water quality parameters. The results have reflected that regarding the antibiotic concentration fluctuations, antibiotic concentration was gradually increased from the watershed (average concentration of Ciprofloxacin was about 81 ng/l and Ofloxacin was about 59 ng/l) to the middle of the river (Ciprofloxacin: 269 ng/l and Ofloxacin: 207 ng/l) and downstream (Ciprofloxacin: 341 ng/l and Ofloxacin: 276 ng/l). In the watershed, the concentration of antibiotics was much lower than the regional mean, with a difference of roughly 226.3% for Ciprofloxacin (average concentration was about 265 ng/l) and 253.0% for Ofloxacin (average concentration was about 209 ng/l). Antibiotics and water quality measures were correlated in the same order, but the correlation coefficient for two variables was lower than that for three random variables and more than three variables. Therefore, when evaluating the relationship between antibiotics and water quality, it is essential to take into account the correlation with as many parameters as possible.

Keywords: Ciprofloxacin, multiple correlation, Ofloxacin, Saigon river, water quality.

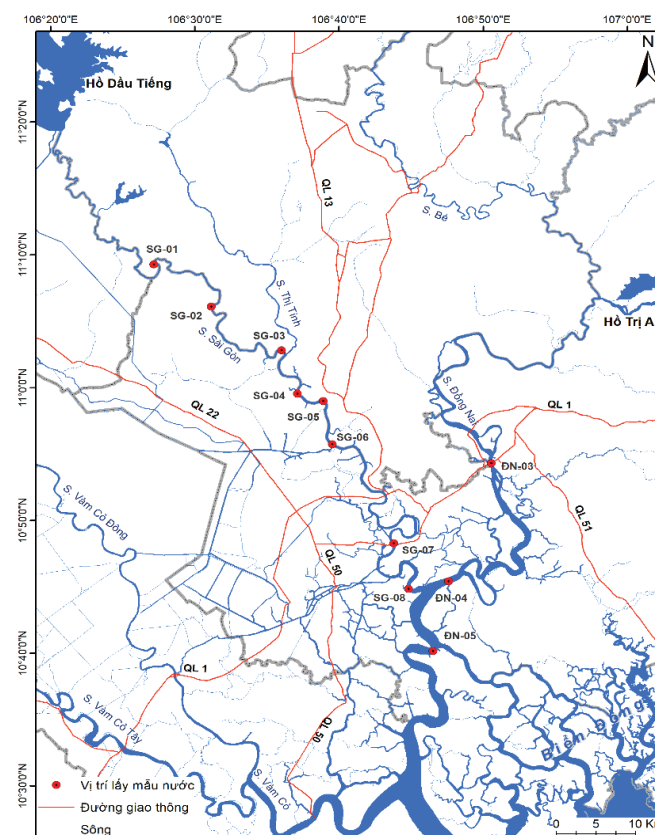
Classification number: 2.7

này là: 1) Khảo sát mức độ ô nhiễm 2 kháng sinh Cip và Of; 2) Xác định mối tương quan giữa kháng sinh Cip và Of với các thông số chất lượng nước thông qua tính toán hệ số tương quan 2 biến, 3 biến ngẫu nhiên và nhiều hơn 3 biến. Hơn nữa, kết quả nghiên cứu có thể đưa ra tình trạng về mức độ ô nhiễm và tương quan của kháng sinh Cip, Of trong nước với thông số chất lượng nước, đồng thời là cơ sở khoa học cho việc quản lý, kiểm soát kháng sinh trong lưu vực sông Sài Gòn.

Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

Vị trí và khu vực nghiên cứu

Sông Sài Gòn được hợp thành từ 2 nhánh Sài Gòn và Sinh Đôi, bắt nguồn từ các suối Tôn Lê Chàm, rạch Chàm (vùng đồi Lộc Ninh và ven biên giới Việt Nam - Campuchia), với độ cao 100-150 m, chảy vào hồ Dầu Tiếng. Hiện nay, sông Sài Gòn là ranh giới tự nhiên giữa các tỉnh Tây Ninh, Bình Dương và TP Hồ Chí Minh. Khu vực nghiên cứu được xác định từ sau hạ lưu hồ Dầu Tiếng đến hợp lưu với sông Đồng Nai tại ngã ba Đền Đô, sau đó đổ ra sông Nhà Bè (hình 1).



Hình 1. Các điểm lấy mẫu cho phân tích kháng sinh và chất lượng nước trong lưu vực sông Sài Gòn.

Dựa trên các đặc điểm môi trường và thủy văn của lưu vực sông Sài Gòn, các phụ lưu đầu vào chính, 15 điểm lấy mẫu đã được lựa chọn để lấy mẫu cho nghiên cứu (hình 1, một số điểm lấy mẫu không thể hiện trên bản đồ). Mẫu nước được lấy theo TCVN 6663-6:2008 [15] với độ sâu lấy mẫu 0-50 cm, thể tích

2 l bằng thiết bị lấy mẫu nước barometer (Công ty Wilco, Mỹ), sau đó nước được nạp ngay vào chai thủy tinh màu nâu và dán nhãn. Các mẫu được bảo quản trong tủ lạnh 4°C và được xử lý trong vòng 48 giờ.

Chuẩn bị và phân tích

Chiết mẫu: Thuốc kháng sinh được chiết xuất từ các mẫu nước theo phương pháp được báo cáo trong tài liệu [14, 16] như sau: Mẫu được làm sạch bằng SPE, cột chiết Oasis HLB (Hydrophilic lipophilic balance) (60 mg, 3 ml, Hãng Waters); sử dụng 1 l mẫu nước mặt cho chiết pha rắn (SPE); cột chiết được hoạt hóa với 3 ml MeOH, sau đó 3 ml nước khử ion và lưu lượng chiết khoảng 3-5 ml/phút; mẫu được rửa giải với 3 ml hỗn hợp Up-water/MeOH (95/5 theo thể tích); dung dịch rửa giải được làm khô bằng khí nitơ (>99%) ở 40°C và được hoàn nguyên với 0,5 ml hỗn hợp Up-water/ACN (85/15 theo thể tích) với 0,1% axit formic; mẫu được lọc qua lọc sợi thủy tinh (0,2 µm, Whatman) trước khi phân tích.

Phân tích: Cip và Ofi được phân tích bằng LC-MS Agilent 1200 theo hướng dẫn của Hãng Agilent và tham khảo các tài liệu liên quan [16, 17].

- Cột C18 (1.150 x 4,6 mm, kích cỡ hạt 3 µm).
- Nguồn ion hóa phun điện tử ESI: điện thế 4000 V.
- Tốc độ dòng pha động: 0,7 ml/phút.
- Khí trợ cho phun sương: 35 psi.

Chương trình pha động: pha A là axetonitrile (ACN) có 0,1% axit formic và pha B là H₂O khử ion có 0,1% axit formic với tỷ lệ pha A và B là 15:85 theo thể tích (bảng 1).

Bảng 1. Thông số tối ưu của các kháng sinh được phân tích bằng LC-MS Agilent 1200.

Kháng sinh	Ion mẹ (m/z) (M+H ⁺)	Frag (V)	Hiệu suất thu hồi (%)	Giới hạn phát hiện (ng/l)	Độ lặp lại RSD _r (%)	Khoảng nồng độ (ng/l)
Cip	332,0	135	90±2	0,5x10 ³	7,0	1-100x10 ³
Ofi	362,0	140	90±2	0,5x10 ³	7,0	1-100x10 ³

Phương pháp lập đường chuẩn: Ngoại chuẩn.

Mẫu trắng: Thực hiện mẫu trắng đồng thời với lập đường chuẩn và phân tích mẫu kháng sinh. Trong quy trình xác định Cip và Ofi có thực hiện mẫu lặp với độ tái lập RSD_R khoảng 5,52%.

QA: Quy trình xác định các kháng sinh được thực hiện trong phòng thí nghiệm đạt chuẩn ISO/IEC 17025:2005 (mã số: VLAT-0108) và Vimcerts 009.

QC: Sử dụng phương pháp thêm chuẩn vào mẫu thử.

Phân tích các thông số chất lượng nước: Các thông số chất lượng nước được xác định theo hướng dẫn của TCVN và SMEWW tương ứng, cụ thể: NH₄-N được xác định bằng phương pháp trắc phổ thao tác bằng tay theo TCVN 6179-1:1996; PO₄-P được xác định bằng phương pháp đo phổ dùng



Hình 2. Phổ quét mảnh định lượng của Cip (332) và Ofi (362).

amoni molipdat theo TCVN 6202:2008; BOD₅ được xác định bằng phương pháp áp kế theo SMEWW 5210B:2012; COD được xác định bằng phương pháp hoàn lưu kín với kali dicromat và chuẩn độ theo SMEWW 5210B:2012.

Phương pháp xác định tương quan hai biến số và tương quan Pearson

Hệ số tương quan Pearson là chỉ số thống kê đo lường mức độ quan hệ giữa 2 biến số [18], được xác định theo công thức sau:

$$\rho_{xy} = \frac{\text{Cov}(x,y)}{\sigma_x \sigma_y} \tag{1}$$

trong đó: ρ_{xy}: hệ số tương quan Pearson; Cov(x,y): hiệp phương sai của biến x và y; σ_x: độ lệch chuẩn của dãy biến số x; σ_y: độ lệch chuẩn của dãy biến số y.

Độ lệch chuẩn thể hiện độ phân tán dữ liệu so với mức trung bình.

Hiệp phương sai thể hiện quan hệ tuyến tính giữa 2 biến và được tính theo công thức sau:

$$\text{Cov}(x, y) = \frac{\sum_1^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{n} \tag{2}$$

trong đó: \bar{x} và \bar{y} là các giá trị trung bình mẫu của biến độc lập (x) và của biến phụ thuộc (y); x_i và y_i là các giá trị mẫu thứ i của biến độc lập (x) và của biến phụ thuộc (y); n là cỡ mẫu.

Phương pháp xác định tương quan giữa 3 biến ngẫu nhiên

Trong trường hợp giữa các kháng sinh có sự tương quan với nhiều thông số chất lượng nước thì cần thiết phải xét đến tương quan nhiều biến. Hệ số tương quan 3 biến ngẫu nhiên được tính theo công thức sau [19]:

$$R_{z,xy} = \frac{r_{xz}^2 + r_{yz}^2 - 2r_{xz}r_{yz}r_{xy}}{1 - r_{xy}^2} \quad (3)$$

trong đó: z là biến phụ thuộc nồng độ kháng sinh Cip hoặc Ofi; x, y là biến độc lập nồng độ các thông số chất lượng nước NH₄-N, PO₄-P hoặc BOD₅, COD; r là hệ số tương quan Pearson giữa các biến.

Phương pháp xác định tương quan nhiều hơn 3 biến

Hệ số tương quan đa biến có thể được tính bằng công thức sau:

$$R^2 = R_{y, x_1 \dots x_k}^2 = \frac{SS_{Reg}}{SS_T} \quad (4)$$

Ứng dụng phần mềm Excel, sử dụng công thức sau để tính hệ số tương quan:

$$R^2 = \text{SQRT}(R\text{Square}(R_1, R_2)) \quad [19]$$

trong đó: R₁ là mảng nxk chứa dữ liệu mẫu X, thông số chất lượng nước gồm: NH₄-N, PO₄-P và BOD₅; R₂ là mảng nx1 chứa dữ liệu mẫu Y, nồng độ Cip hoặc Ofi; SS_{Reg} là tổng bình phương do hồi quy; SS_T là tổng bình phương của các sai số trong phân tích hồi quy.

Hệ số tương quan từng phần giữa các biến x_i và x_j trong đó i≠j kiểm soát tất cả các biến khác được tính theo công thức sau:

$$r_{x_i x_j | Z} = - \frac{p_{ij}}{\sqrt{p_{ii} p_{jj}}} \quad (5)$$

trong đó: p_{ij} là nghịch đảo của ma trận tương quan R của X; p_{ii} và p_{jj} là hệ số tương quan riêng phần giữa các biến x_i và x_j.

Kết quả và bàn luận

Nồng độ kháng sinh và thông số cơ bản trong nước sông Sài Gòn

Về nồng độ kháng sinh Cip và Ofi trong nước sông Sài Gòn:

Kết quả bảng 2 cho thấy, đã có sự hiện diện kháng sinh Cip và Ofi trong nước sông Sài Gòn với nồng độ trung bình của Cip là 265 ng/l (55-562 ng/l) và Ofi là 209 ng/l (46-531 ng/l). Sự chênh lệch về nồng độ Cip và Ofi giữa các điểm dọc theo sông Sài Gòn là khá cao, khoảng biến thiên so với giá trị trung bình đối với Cip là 191% và Ofi là 232%.

Ở khu vực đầu nguồn sông Sài Gòn (vùng cấp nước, tại khu vực trạm bơm Hòa Phú) cũng có sự hiện diện của kháng sinh Cip (81 ng/l) và Ofi (55 ng/l). Nồng độ dư lượng kháng sinh đạt giá trị cao ở khu vực chịu tác động của các hoạt động sản xuất

Bảng 2. Nồng độ kháng sinh Cip, Ofi và thông số chất lượng nước tại các điểm lấy mẫu nước sông Sài Gòn.

Điểm lấy mẫu	Chất kháng sinh (ng/l)		Thông số chất lượng nước (mg/l)			
	Cip	Ofi	NH ₄ -N	PO ₄ -P	COD	BOD ₅
Trạm bơm Hòa Phú	81	55	0,057	0,033	10,3	2,8
Cầu Rach Tra	78	62	0,347	0,038	14,5	3,0
Cầu Bình Phước	55	46	0,525	0,033	17,8	4,3
Cửa Vàm Thuật	220	175	1,590	0,133	22,5	4,8
Cầu Ba Son	215	162	1,090	0,045	19,3	6,5
Cầu Tân Thuận	219	181	0,301	0,033	14,8	4,0
Cầu Phú Mỹ	344	258	0,054	0,033	12,5	2,8
Cầu Phú Xuân	562	421	0,169	0,025	11,5	3,3
Phà Cát Lái	85	66	0,073	0,015	11,8	3,3
Bến đò Hàng Đa	81	63	0,152	0,023	7,5	2,8
Đầu sông Cấn Giuộc	497	325	0,678	0,030	13,8	4,0
Cầu Xáng, kênh Xáng	55	47	1,208	<0,015	18,0	4,8
Giao rạch Cây Khô	551	422	2,423	0,080	19,0	7,3
Cầu Thầy Cai	556	476	4,615	<0,015	16,5	5,3
Gần Khu công nghiệp Hiệp Phước	562	531	0,161	0,025	10,0	2,3

và sinh hoạt (từ cầu Vàm Thuật đến Khu công nghiệp Hiệp Phước). Nồng độ kháng sinh Cip cao nhất là 562 ng/l (tại cầu Phú Xuân và gần Khu công nghiệp Hiệp Phước) và Ofi cao nhất là 531 ng/l (tại gần Khu công nghiệp Hiệp Phước).

Nồng độ kháng sinh có xu hướng tăng dần về phía hạ nguồn. Ở khu vực đầu nguồn (từ trạm bơm Hòa Phú đến cầu Bình Phước), nồng độ trung bình của Cip (74,8 ng/l) và Ofi (56,0 ng/l) thấp hơn tương ứng khoảng 4-5 lần so với nồng độ trung bình của Cip (328,9 ng/l), Ofi (260,6 ng/l) ở khu vực có hoạt động sản xuất và sinh hoạt.

Về chất lượng nước:

Nồng độ NH₄-N tại 6/15 điểm lấy mẫu thấp hơn giá trị giới hạn của quy chuẩn QCVN 08:2015/BTNMT (cột A2, quy định 0,3 mg/l).

Nồng độ PO₄-P tại tất cả các điểm lấy mẫu thấp và đều đạt quy chuẩn QCVN 08:2015/BTNMT (cột A2, quy định 0,2 mg/l).

Ô nhiễm hữu cơ: Nồng độ các thông số chỉ thị cho ô nhiễm hữu cơ (BOD₅ và COD) là trung bình. Chỉ có 6/15 điểm quan trắc có giá trị COD không đạt QCVN 08:2015/BTNMT (cột A2, quy định 15 mg/l) và 2/15 điểm có giá trị BOD₅ không đạt QCVN 08:2015/BTNMT (cột A2, quy định 6 mg/l).

Nhìn chung, chất lượng nước sông Sài Gòn đã bị ô nhiễm ở mức độ trung bình và đa số nồng độ các thông số chỉ thị cho ô nhiễm dinh dưỡng (NH₄-N, PO₄-P), chỉ thị cho ô nhiễm chất hữu cơ (BOD₅, COD) chỉ đạt QCVN 08-MT:2015/BTNMT (cột A2). Chỉ có vùng đầu nguồn sông (sau hồ Dầu Tiếng, kênh Đông, cầu Phú Cường) là có chất lượng nước khá tốt, nồng

độ các thông số chỉ thị cho ô nhiễm dinh dưỡng và chất hữu cơ thấp, đạt yêu cầu cho mục đích sử dụng cho sinh hoạt theo QCVN 08-MT:2015/BTNMT (cột A1).

Tương quan Pearson, chất kháng sinh với thông số chất lượng nước

Sử dụng công cụ phân tích dữ liệu “Data/analysis/Correlation” trong phần mềm Excel, hệ số tương quan theo cặp giữa các biến khác nhau được trình bày ở bảng 3.

Bảng 3. Hệ số tương quan giữa Cip và Ofi với các thông số chất lượng nước tiêu biểu chỉ thị cho ô nhiễm dinh dưỡng và hữu cơ.

	Cip	Ofi	NH ₄ -N	PO ₄ -P	BOD ₅	COD
Cip	1,0	0,983	0,411	0,036	0,199	-0,014
Ofi	0,983	1,0	0,429	0,008	0,158	-0,032
NH ₄ -N	0,411	0,429	1,0	0,121	0,670	0,541
PO ₄ ³⁻ -P	0,036	0,008	0,121	1,0	0,384	0,603
BOD ₅	0,199	0,158	0,670	0,384	1,0	0,796
COD	-0,014	-0,032	0,541	0,603	0,796	1,0

Sự phân bố và nồng độ kháng sinh trong nước có thể bị ảnh hưởng bởi nhiều biến môi trường như nhiệt độ nước (T), oxy hòa tan (DO), ô nhiễm dinh dưỡng (nitrate, ammonium), ô nhiễm chất hữu cơ (BOD₅, COD) [20] và sự tiêu thụ, phân hủy chất kháng sinh là tương quan với dư lượng chất kháng sinh cũng như nảy sinh các tương quan khác. Xét các tương quan 2 biến trong nước sông Sài Gòn cho thấy, hầu như mối tương quan giữa kháng sinh với các thông số chất lượng nước chưa chặt chẽ, hệ số tương quan trung bình của Cip ($r_{cip-cln}$) khoảng 0,158 và Ofi ($r_{ofi-cln}$) 0,141. Cụ thể:

Trong mối tương quan giữa kháng sinh với các thông số chỉ thị cho ô nhiễm dinh dưỡng, các nghiên cứu cũng đã chỉ ra rằng, một số thông số chất lượng nước (pH, DO, Chlorophyll a) có ảnh hưởng đến đặc tính dinh dưỡng trong nước [21]. Trong nước sông Sài Gòn, tương quan giữa kháng sinh với thông số NH₄-N là tương quan vừa phải (r : 0,3-0,5) [22] với hệ số tương quan của Cip khoảng 0,411 và Ofi là 0,429. Hệ số tương quan này tương đối phù hợp với nghiên cứu về tương quan giữa kháng sinh nhóm sulfonamide với NH₄-N trong nước sông chảy qua vùng đô thị (sông Yitong, Trung Quốc) [23] với hệ số tương quan r nằm trong khoảng -0,103 đến 0,729 (trung bình khoảng 0,363) và trong nước sông, hồ vùng cận nhiệt đới, hệ số tương quan giữa norfloxacin với tổng nitơ hòa tan khoảng 0,55 [24].

Riêng đối với PO₄-P, hệ số tương quan với Cip, Ofi là rất thấp (r_{cip} : 0,036 và r_{ofi} : 0,008), chứng tỏ mối quan hệ giữa chúng là không đáng kể [22]. Kết quả nghiên cứu về hệ số tương quan giữa PO₄-P với kháng sinh trong nước sông Sài Gòn là trái ngược với kết quả nghiên cứu ở các sông thuộc vùng đô thị ở Trung Quốc (sông Yitong) với hệ số tương quan $r_{total-P}$ trung bình khoảng 0,318 ($r_{total-P}$: 0,045-0,788) và sông hồ vùng

cận nhiệt đới thuộc Trung Quốc với hệ số tương quan giữa norfloxacin với tổng phosphor hòa tan khoảng 0,45.

Kết quả nghiên cứu đã cho thấy, tương quan giữa Cip, Ofi với thông số chỉ thị cho ô nhiễm hữu cơ (BOD₅, COD) là không đáng kể, hệ số tương quan đối với BOD₅ nằm trong khoảng 0,158-0,199, trong khi đó đối với COD là tương quan nghịch với hệ số tương quan rất thấp. Kết quả nghiên cứu này cũng trái ngược với nghiên cứu về tương quan kháng sinh với thông số phosphate ở sông Yangtze (Trung Quốc), chúng có mối quan hệ khá chặt chẽ giữa tổng nồng độ chất kháng sinh và nồng độ cacbon hữu cơ hòa tan (DOC) ($r=0,509$). Điều này cho thấy, DOC có thể là yếu tố chính kiểm soát nồng độ kháng sinh trong môi trường nước [25].

Như vậy, kết quả tính toán về hệ số tương quan 2 biến giữa kháng sinh với thông số chất lượng nước đã chứng tỏ rằng, mối quan hệ giữa chúng chưa chặt chẽ, đa số hệ số tương quan ở mức không đáng kể ($r<0,3$) [22], chi ngoại trừ hệ số tương quan của kháng sinh với NH₄-N (r : 0,411-0,429). So sánh với các nghiên cứu về tương quan giữa kháng sinh với thông số chất lượng nước của một số sông vùng lân cận ở Trung Quốc như sông Yitong [23], sông vùng cận nhiệt đới [24], sông Yangtze [25] đã cho thấy, quan hệ giữa các kháng sinh với thông số chất lượng nước trong nước sông Sài Gòn là không chặt chẽ bằng, hệ số tương quan thấp hơn. Vì vậy, việc sử dụng các tương quan 2 biến giữa chất kháng sinh với thông số chất lượng nước cho kết quả có thể chưa phản ánh đúng tương quan chất kháng sinh với thông số chất lượng nước và mục đích của các nghiên cứu tương quan 2 biến giữa chất kháng sinh với các thông số chất lượng nước là xây dựng sự tương quan về nguyên nhân - kết quả. Do vậy, để đánh giá tương quan giữa chất kháng sinh với thông số chất lượng nước thì sử dụng phương pháp đánh giá tương quan đa biến là cần thiết.

Tương quan giữa 3 biến ngẫu nhiên, chất kháng sinh với 2 thông số nước đặc trưng

Hiện nay, đa số các nghiên cứu về tương quan đa biến giữa kháng sinh và thông số chất lượng nước chưa được nghiên cứu. Tính toán các hệ số tương quan đa biến theo phương trình (3), giả sử Cip (hoặc Ofi) là biến phụ thuộc và các dữ liệu nhóm NH₄-N, PO₄-P và nhóm BOD₅, COD là các biến độc lập. Dữ liệu trong bảng 3 được sử dụng để tính toán hệ số tương quan.

Hệ số tương quan giữa Cip với nhóm NH₄⁺, PO₄³⁻:

$$R_{cip,np} = \frac{\sqrt{r_{xz}^2 + r_{yz}^2 - 2r_{xz}r_{yz}r_{xy}}}{\sqrt{1 - r_{xy}^2}} = \frac{\sqrt{0,169 + 0,001 - 2(0,411)(0,036)(0,121)}}{\sqrt{1 - 0,015}} = 0,412$$

Hệ số tương quan giữa Cip với nhóm BOD₅, COD:

$$R_{cip,cb} = \frac{\sqrt{r_{xz}^2 + r_{yz}^2 - 2r_{xz}r_{yz}r_{xy}}}{\sqrt{1 - r_{xy}^2}} = \frac{\sqrt{0,000 + 0,046 - 2(-0,014)(0,199)(0,796)}}{\sqrt{1 - 0,633}} = 0,347$$

Hệ số tương quan giữa Ofi với nhóm NH₄⁺, PO₄³⁻:

$$R_{ofi,np} = \frac{\sqrt{r_{xz}^2 + r_{yz}^2 - 2r_{xz}r_{yz}r_{xy}}}{\sqrt{1 - r_{xy}^2}} = \frac{\sqrt{0,184 + 0,000 - 2(0,429)(0,008)(0,121)}}{\sqrt{1 - 0,015}} = 0,432$$

Hệ số tương quan giữa Ofl với nhóm BOD₅, COD:

$$R_{\text{Ofl,cb}} = \sqrt{\frac{r_{xz}^2 + r_{yz}^2 - 2r_{xz}r_{yz}r_{xy}}{1 - r_{xy}^2}} = \sqrt{\frac{0,001 + 0,025 - 2(-0,032)(0,158)(0,796)}{1 - 0,633}} = 0,305$$

Kết quả tính toán hệ số tương quan 3 biến ngẫu nhiên giữa Cip, Ofl với nhóm NH₄-N, PO₄-P, nhóm BOD₅, COD và so sánh với hệ số tương quan giữa Cip, Ofl với mỗi thông số chất lượng nước (bảng 3), cho thấy hiệu quả của việc đánh giá tương quan đa biến so với tương quan 2 biến giữa kháng sinh với thông số chất lượng nước. Cụ thể:

Hệ số tương quan 3 biến ngẫu nhiên giữa Cip, Ofl với nhóm thông số chất lượng nước chỉ thị ô nhiễm dinh dưỡng (NH₄-N, PO₄-P), ô nhiễm chất hữu cơ (BOD₅, COD) tăng lên đáng kể so với hệ số tương quan 2 biến tương ứng kháng sinh với thông số chất lượng nước.

Đối với nhóm chỉ thị cho ô nhiễm dinh dưỡng, hệ số tương quan giữa Cip (r_{c,np}), Ofl (r_{o,np}) với NH₄-N biến động không đáng kể (tỷ lệ tăng nhỏ hơn 1%) nhưng tăng rất đáng kể, tăng vài chục lần đối với PO₄-P (10-50 lần) tương ứng.

Sự gia tăng về hệ số tương quan giữa Cip, Ofl với nhóm thông số chỉ thị cho ô nhiễm chất hữu cơ (BOD₅, COD) tăng đáng kể (khoảng 25 lần so với hệ số tương quan giữa Cip với COD và tăng khoảng 10 lần giữa Ofl với COD). Riêng thông số BOD₅, sự biến động về hệ số tương quan ít hơn, chỉ tăng khoảng gần 2 lần (74,7-93,0%) tương ứng.

Như vậy, dư lượng kháng sinh Cip, Ofl trong nước phụ thuộc vào nhóm nhiều thông số chất lượng nước so với từng thông số, do đó việc sử dụng phương pháp tính toán tương quan đa biến cho xây dựng tương quan giữa các chất kháng sinh với thông số chất lượng nước là phù hợp.

Tương quan nhiều biến, chất kháng sinh với 3 biến thông số nước

Xét ma trận tương quan một phần giữa kháng sinh với thông số chất lượng nước như được thể hiện ở bảng 3. Sau đó, tính toán nghịch đảo của ma trận tương quan (bảng 4).

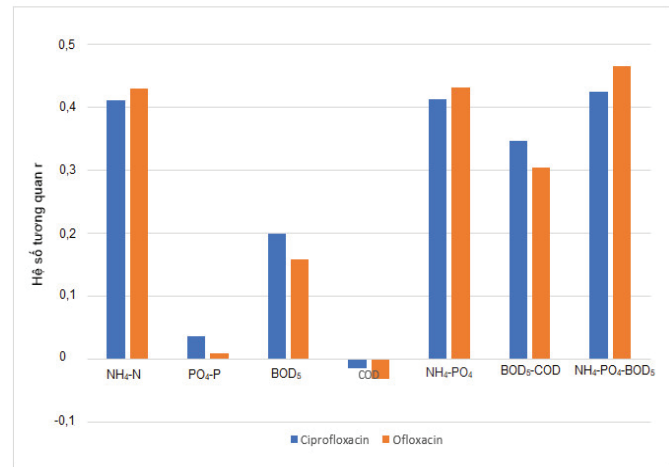
Bảng 4. Kết quả tính toán nghịch đảo của ma trận tương quan.

	Cip	NH ₄ -N	PO ₄ -P	BOD ₅
Cip	1,221	-0,627	-0,042	0,194
NH ₄ ⁺ -N	-0,627	2,213	0,325	-1,483
PO ₄ ³⁻ -P	-0,042	0,325	1,223	-0,678
BOD ₅	0,194	-1,483	-0,678	2,216
Ofl	NH ₄ -N	PO ₄ -P	BOD ₅	
Ofl	1,275	-0,759	-0,043	0,324
NH ₄ ⁺ -N	-0,759	2,343	0,329	-1,577
PO ₄ ³⁻ -P	-0,043	0,329	1,223	-0,683
BOD ₅	0,324	-1,577	-0,683	2,267

Hệ số tương quan một phần giữa nồng độ kháng sinh với nồng độ nhóm NH₄-N, PO₄-P, BOD₅ có thể được tính toán bằng cách sử dụng phương trình (5) và phần mềm Excel [19], sử dụng hàm hồi quy bình phương nhỏ nhất (bảng 5 và hình 3) [26].

Bảng 5. Tóm tắt kết quả tính toán hệ số tương quan nhiều biến giữa kháng sinh Cip, Ofl với nhóm NH₄⁺, PO₄³⁻, BOD₅.

	Thông kê hồi quy (Cip)	Thông kê hồi quy (Ofl)
Hệ số xác định đa biến R	0,425	0,465
Hệ số xác định đa biến bình phương R ²	0,181	0,216
Hệ số hiệu chỉnh R _{adj}	-0,043	0,002
Sai số chuẩn ước lượng (S _{VX})	217	174
Số lượng mẫu	15	15



Hình 3. Biểu diễn so sánh tương quan giữa kháng sinh Cip, Ofl và các thông số chất lượng nước sông Sài Gòn.

Đối với các thông số chỉ thị cho ô nhiễm dinh dưỡng, hệ số tương quan nhiều hơn 3 biến (r_{c,npb} và r_{o,npb}) biến động không đáng kể so với hệ số tương quan giữa kháng sinh và NH₄⁺-N (tăng khoảng 3,4-8,2% tương ứng), nhưng tăng đáng kể so với hệ số tương quan với PO₄-P (tăng khoảng 11-55 lần tương ứng). So với hệ số tương quan 3 biến ngẫu nhiên, giữa kháng sinh với nhóm NH₄-N, PO₄-P thì hệ số tương quan nhiều hơn 3 biến biến động không đáng kể, tăng khoảng 3,3-7,6% tương ứng.

Đối với nhóm chỉ thị cho ô nhiễm chất hữu cơ (BOD₅, COD), hệ số tương quan giữa kháng sinh với nhóm NH₄-N, PO₄-P, BOD₅ tăng đáng kể so với hệ số tương quan giữa kháng sinh với các thông số chất lượng nước. Trong tương quan của kháng sinh với BOD₅ và COD, hệ số tương quan tăng đáng kể so với hệ số tương quan giữa kháng sinh với thông số BOD₅, (tăng khoảng 114-194% tương ứng) nhưng tăng không nhiều so với tương quan 3 biến ngẫu nhiên giữa kháng sinh với nhóm BOD₅, COD (tăng khoảng 22,5-52,1% tương ứng).

Như vậy, một cách tổng thể hệ số tương quan càng tăng khi xét trong tương quan giữa kháng sinh với sự tăng nhiều thông số chất lượng nước.

Kết luận

Nồng độ Cip và Ofi trong nước sông Sài Gòn là tương đương, trung bình từ 209 (Ofi) đến 265 ng/l (Cip). Nồng độ kháng sinh được quan sát cao nhất trong nước là Cip, tương ứng 562 ng/l tại khu vực cầu Phú Xuân và gần khu công nghiệp Hiệp Phước.

Xét trong các kiểu tương quan (Pearson và đa biến), chỉ có tương quan giữa kháng sinh với thông số $\text{NH}_4\text{-N}$ là thay đổi không đáng kể với tỷ lệ tăng hệ số tương quan <1%. Đối với các tương quan giữa chất kháng sinh với các thông số chất lượng nước khác, hệ số tương quan tăng dần theo các kiểu quan hệ tương quan: tương quan 2 biến < tương quan 3 biến ngẫu nhiên < tương quan nhiều hơn 3 biến.

Việc xuất hiện nồng độ kháng sinh trong nước sông Sài Gòn và quan hệ tương quan với các thông số chất lượng nước cần được quan tâm, phải giám sát lâu dài dư lượng kháng sinh. Hơn nữa, chính sách và công nghệ kiểm soát ô nhiễm kháng sinh cần được áp dụng để bảo vệ nguồn nước uống ở khu vực này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] K. Kümmerer (2009), "Antibiotics in the aquatic environment - A review - Part I", *Chemosphere*, **75**, pp.417-434.

[2] N. Adler, et al. (2018), *Antibiotics and Antibiotic Resistances in the Environment: Background, Challenges and Options for Action*, Umweltbundesamt (German Environment Agency/UBA), 44pp.

[3] X. Li, et al. (2014), "Antibiotic-resistant *E. coli* in surface water and groundwater in dairy operations in Northern California", *Environmental Monitoring and Assessment*, **186**, pp.1253-1260.

[4] M. Akhyani (2013), *Effects of Individual Antibiotics and Their Mixtures on Single Bacterial Species, Artificial and Natural Microbial Communities*, University of Gothenburg, 64pp.

[5] Phạm Thị Thanh Yên và cs (2016), "Đánh giá sự xuất hiện và rủi ro tiềm năng của các kháng sinh quinolones, sulfonamides và trimethoprim đối với môi trường nước và trầm tích của Hồ Tây và Trúc Bạch", *Tạp chí Hóa học*, **54(5)**, tr.620-625.

[6] M. Andrieu, et al. (2015), "Ecological risk assessment of the antibiotic enrofloxacin applied to Pangasius catfish farms in the Mekong delta, Vietnam", *Chemosphere*, **119**, pp.407-414.

[7] Nguyễn Thanh Hùng (2018), *Nghiên cứu đánh giá giá trị các nguồn nước mặt và nước dưới đất trên địa bàn TP Hồ Chí Minh phục vụ cho công tác quản lý, khai thác sử dụng hợp lý*, Sở Khoa học và Công nghệ TP Hồ Chí Minh.

[8] Cao Tung Sơn (2018), *Nghiên cứu xây dựng đề án và các giải pháp phát triển ngành công nghiệp môi trường tại TP Hồ Chí Minh đến năm 2020 và tầm nhìn đến năm 2025*, Sở Khoa học và Công nghệ TP Hồ Chí Minh.

[9] Nguyễn Quốc Ân (2009), *Sử dụng kháng sinh trong chăn nuôi thú y ở Việt Nam*, Bộ Nông nghiệp và Phát triển Nông thôn.

[10] Nguyễn Văn Kinh và cs (2010), *Phân tích thực trạng: Sử dụng kháng sinh và chất gây rối loạn nội tiết tại hạ lưu sông Sài Gòn và Đồng Nai và đề xuất giải pháp giám sát, kiểm soát ô nhiễm*, Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường TP Hồ Chí Minh.

[11] Nguyễn Đình Tuấn (2013), *Nghiên cứu đánh giá dư lượng một số kháng sinh và chất gây rối loạn nội tiết tại hạ lưu sông Sài Gòn và Đồng Nai và đề xuất giải pháp giám sát, kiểm soát ô nhiễm*, Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường TP Hồ Chí Minh.

[12] Thi Thanh Thuy Hoang, et al. (2012), "Fate of fluoroquinolone antibiotics in Vietnamese coastal wetland ecosystem", *Wetlands Ecol. Manage.*, **20**, pp.399-408.

[13] Trung tâm Quan trắc Tài nguyên và Môi trường (2018), *Báo cáo Kết quả quan trắc chất lượng môi trường TP Hồ Chí Minh năm 2018*, Sở Tài nguyên và Môi trường TP Hồ Chí Minh.

[14] Quoc Tuc Dinh, et al. (2011), "Measurement of trace levels of antibiotics in river water using on-line enrichment and triple-quadrupole LC-MS/MS", *Talanta*, **85**, pp.1238-1245.

[15] Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng (2008), *Tiêu chuẩn quốc gia TCVN 6663-6:2008 (ISO 5667-6:2005) về chất lượng nước - lấy mẫu - Phần 6: Hướng dẫn lấy mẫu ở sông và suối*.

[16] M. Gros, et al. (2013), "Rapid analysis of multiclass antibiotic residues and some of their metabolites in hospital, urban wastewater and river water by ultra-high-performance liquid chromatography coupled to quadrupole-linear ion trap tandem mass spectrometry", *Journal of Chromatography A*, **1292**, pp.173-188.

[17] P.M. Murali, et al. (2012), "Qualitative analysis of amoxicillin, ampicillin, cephalixin by quadrupole - Time of flight (LCMS) using electrospray ionization", *International Journal of ChemTech Research*, **4(2)**, pp.855-861.

[18] A.K. Gayen (1951), "The frequency distribution of the product-moment correlation coefficient in random samples of any size drawn from non-normal universes", *Biometrika*, **38(1-2)**, pp.219-247.

[19] J. Schmuller (2009), *Statistical Analysis with Excel For Dummies*, Wiley, 576pp.

[20] Z. Wang, et al. (2017), "Occurrence and ecological hazard assessment of selected antibiotics in the surface waters in and around Lake Honghu, China", *Science of The Total Environment*, **609**, pp.1423-1432.

[21] C. Zang, et al. (2011), "Comparison of relationships between pH, dissolved oxygen and chlorophyll a for aquaculture and non-aquaculture waters", *Water, Air and Soil Pollution*, **219**, pp.157-174.

[22] D. Lord, et al. (2021), *Highway Safety Analytics and Modeling (Chapter 5 - Exploratory Analyses of Safety Data)*, Elsevier, pp.135-177.

[23] K. Zhao, et al. (2021), "Distribution of sulfonamide antibiotics and resistance genes and their correlation with water quality in Urban rivers (Changchun city, China) in Autumn and Winter", *Sustainability*, **14(12)**, DOI: 10.3390/su14127301.

[24] Y. Chen, et al. (2018), "Occurrence, distribution, and risk assessment of antibiotics in a subtropical river-reservoir system", *Water*, **104**, pp.1-16.

[25] C. Yan, et al. (2013), "Antibiotics in the surface water of the Yangtze Estuary: Occurrence, distribution and risk assessment", *Environmental Pollution*, **175**, pp.22-29.

[26] S.G. Wang, et al. (1994), "On ordinary least-squares methods for sample surveys", *Statistics & Probability Letters*, **20(3)**, pp.173-182.