

KHẢO SÁT QUY TRÌNH PHÂN TÍCH THUỐC TRỪ SÂU NHÓM LÂN HỮU CƠ TRONG RAU QUẢ BẰNG SẮC KÍ KHÍ VÀ BƯỚC ĐẦU ÁP DỤNG PHÂN TÍCH TRÊN MỘT SỐ LOẠI RAU, QUẢ TIÊU THỤ TẠI HÀ NỘI

Bùi Văn Năng¹

TÓM TẮT

Đề tài đã tiến hành khảo sát quy trình phân tích một số thuốc trừ sâu nhóm lân hữu cơ (Diazinon, Dimethoate, Methyl parathion, Triclofon) trên một số loại rau quả bằng kỹ thuật phân tích sắc kí khí với detector nitơ phốt pho (NPD). Kết quả nghiên cứu cho thấy khi sử dụng dung môi tách chiết là etyl axetat, dịch chiết được làm sạch qua cột silicagel với dung môi rửa giải là n-Hexan/Etyl axetat (3/1, v/v) cho độ thu hồi đạt từ 73,4 đến 96,5 % đối với các chất nghiên cứu. Áp dụng quy trình này để phân tích một số mẫu rau tiêu thụ trên các chợ ở Hà Nội như chợ Ngã tư số, chợ Hôm, chợ Cầu giấy, chợ Long Biên đã xác định được hàm lượng của một số thuốc trừ sâu như Diazinon, Dimethoate, Methyl parathion, Triclofone) trên các mẫu nghiên cứu. Có hơn 50 % các mẫu dưa chuột và đậu đỗ có hoạt chất BVTV vượt ngưỡng cho phép theo quy định của Bộ Y tế Việt Nam.

Từ khóa: *Độ thu hồi, Quy trình phân tích, Sắc ký khí, Thuốc trừ sâu lân hữu cơ.*

I. ĐẶT VẤN ĐỀ

Lạm dụng thuốc bảo vệ thực vật (TBVT) trong canh tác nông nghiệp đã và đang dẫn đến các vấn đề môi trường nghiêm trọng như làm ô nhiễm nguồn nước, ô nhiễm đất làm suy giảm đa dạng sinh học. Đặc biệt dư lượng TBVT trên nông sản vượt quá tiêu chuẩn quy định đã và sẽ gây ra những hậu quả nghiêm trọng cho sức khỏe của người tiêu dùng. Quan trắc được dư lượng TBVT trên các loại nông sản sẽ góp phần quan trọng trong việc kiểm soát vấn đề vệ sinh an toàn thực phẩm. Tuy nhiên hiện nay việc phân tích các TBVT còn gặp nhiều khó khăn do hạn chế về trang thiết bị phân tích, quy trình phân tích, nhất là phân tích rau quả có chứa nhiều hoạt chất bảo vệ thực vật (BVT) bởi thực tế các loại TBVT thường chứa nhiều loại hoạt chất khác nhau, đặc biệt nhiều loại thuốc không có nguồn gốc xuất xứ rõ ràng nên có thể có chứa cả các hoạt chất có độc tính rất cao không nằm trong danh mục cho phép sử dụng ở Việt Nam như methyl parathion.

Trong danh mục các hoạt chất BVTV sử dụng ở Việt Nam chủ yếu là các chất thuộc nhóm phốt pho hữu cơ bởi theo [3] các chất này có phổ tác động rộng và thời gian bán phân hủy trong môi trường nhanh nên được dùng phổ biến. Vì vậy đề tài đã lựa chọn các chất diazinon, dimethoate, triclofon và methyl parathion để nghiên cứu nhằm góp phần xây dựng quy trình phân tích được đồng thời một số loại chất BVTV trong một số loại rau quả, từ đó bước đầu áp dụng quy trình để phân tích xác định và đánh giá mức độ ô nhiễm các hoạt chất nghiên cứu trên một số loại rau quả tiêu thụ trên thị trường Hà Nội.

II. VẬT LIỆU, PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

1. Trang thiết bị, hoá chất, dụng cụ thực nghiệm

- Trang thiết bị nghiên cứu

+ Máy sắc kí khí HP 5890 với detector NPD (Detector nitơ - phốt pho); cột mao quản HP-5 kích thước cột: 30m x 0,32mm x 0,25 μ m;

+ Máy nghiền Blender;

¹ThS. Trường Đại học Lâm nghiệp

+ Bộ cất quay chân không;
+ Cân phân tích Ohaus, sai số $d = \pm 0,1$ mg.
+ Các loại dụng cụ thủy tinh: Cốc, bình tam giác, cột sắc ký thủy tinh, pipet, phễu lọc, các bình định mức đều được ngâm trong dung dịch sunfocromic sau đó rửa bằng nước máy, tráng bằng nước cất hai lần sau đó tráng bằng axeton, n-hexan rồi sấy khô ở 180°C (trừ bình định mức) và để nguội mới sử dụng.

- Hóa chất sử dụng loại tinh khiết của hãng Meck

+ Các loại dung môi: axeton, n-hexan, etyl axetat.

+ Na_2SO_4 khan được nung ở 400°C trong 4 giờ, bông thủy tinh.

+ Silicagel đã hoạt hoá qua đêm ở 130°C sau đó giảm hoạt bằng 5% nước khử ion được rửa bằng n-hexan rồi được để trong bình nút nhám 24 giờ trước khi sử dụng.

+ Các chất chuẩn thuốc trừ sâu: Diazinon, Demethoate, Triclofon, Methylparathion có nồng độ $100 \mu\text{g/ml}$ của Hà Lan.

Chương trình làm việc của máy sắc ký

- Chương trình nhiệt độ cột tách: nhiệt độ ban đầu 60°C giữ trong 2 phút, nâng lên 260°C với tốc độ gia nhiệt $10^{\circ}\text{C}/\text{phút}$, giữ trong 20 phút

- Nhiệt độ injector : 250°C

- Nhiệt độ detector: 300°C

- Tốc độ dòng $1,5\text{ml}/\text{phút}$, bơm ở chế độ không chia dòng. Chương trình này được giữ nguyên trong suốt quá trình thực nghiệm.

Chúng tôi xác định hàm lượng các chất trong mẫu phân tích bằng phương pháp ngoại chuẩn. Đường ngoại chuẩn được xây dựng ở các mức nồng độ $0,08; 0,16; 0,24; 0,32 \mu\text{g/ml}$, mỗi mức nồng độ được bơm lặp lại 3 lần.

2. Quy trình phân tích

2.1. Phân tích mẫu

Cân 50 g mẫu rau (quả) đã được cắt nhỏ và đồng nhất, cho vào cốc nghiền Blender. Thêm vào 50 g Na_2SO_4 khan đã được hoạt hoá và 100ml etyl axetat. Xay ở tốc độ cao trong 2-3 phút, để lắng và lọc qua phễu lọc có Na_2SO_4 khan trên giấy lọc. Tráng rửa Blender 2 lần, mỗi lần bằng 20 ml etyl axetat. Toàn bộ dịch lọc đem cô cất chân không đến 2ml sau đó li tâm với vận tốc 3000 vòng/phút để thu pha dung môi phía trên rồi làm sạch qua cột silicagel.

Làm sạch qua cột silicagel: Dùng 5g silicagel đã được giảm hoạt hóa cho vào cột sắc ký thủy tinh và rửa bằng 20ml n-hexan sau đó chuyển vào cột. Tiến hành rửa giải bằng hai phân đoạn: phân đoạn một dùng 50ml n-hexan. Phân đoạn hai dùng 80 ml hỗn hợp n-hexan/etyl axetat tỉ lệ 3:1 (v:v). Thu giữ lại phân đoạn hai và đem cô cất chân không đến khoảng 2ml , thổi bằng khí N_2 đến 1ml rồi đem phân tích trên GC/NPD.

2.2. Tính độ thu hồi của phương pháp

Mỗi loại rau đều được tiến hành tính độ thu hồi bằng cách chia mẫu đồng nhất thành hai mẫu (mỗi mẫu 50g) trong đó một mẫu được cho thêm 1ml hỗn hợp chuẩn 4 thuốc trừ sâu nồng độ $0,24 \mu\text{g/ml}$ (mẫu giả). Mẫu còn lại giữ nguyên (mẫu trắng). Hai mẫu được để qua đêm trong tủ lạnh rồi tiến hành phân tích song song để tính độ thu hồi.

Độ thu hồi được xác định bởi công thức [2]:

$$R (\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_0} \cdot 100$$

Trong đó R: Độ thu hồi (%)

m_1 : lượng chất thu lại được trong mẫu giả (μg)

m_2 : lượng chất thu được trong mẫu trắng (μg)

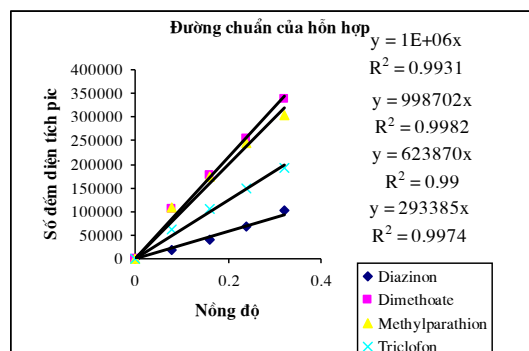
m_0 : lượng chất chuẩn cho vào mẫu giả (μg)

2.3. Xác định hàm lượng các thuốc trừ sâu thuộc nhóm phot pho hữu cơ (Diazinon, dimethoate, triclorfone, methylparathion) trong một số loại rau, quả tiêu thụ trên thị trường Hà Nội

Áp dụng quy trình phân tích các chất nghiên cứu đã được xây dựng (vừa nêu ở trên) để phân tích một số mẫu rau lấy tại các chợ Ngã Tư Sở, chợ Cầu Giấy, chợ Long Biên và chợ Hâm. Mỗi loại rau tại mỗi chợ lấy thành nhiều mẫu đơn đựng trong túi polyetylen, bảo quản lạnh bằng đá và chuyển về phòng thí nghiệm. Các mẫu đơn của mỗi loại rau tại mỗi chợ được đồng nhất thành mẫu tổ hợp rồi được phân tích lặp lại ba lần để lấy giá trị trung bình và đánh giá độ lệch tiêu chuẩn của các lần phân tích lặp lại.

III. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

1. Đường ngoại chuẩn của hỗn hợp các chất



Hình 1. Đường chuẩn của Diazinon, Demethoate, Triclorfon, Methylparathion

Giá trị R² trong mỗi phương trình ngoại chuẩn của các chất đều lớn hơn 0,99. Độ dốc của đường chuẩn chất diazinon lớn nhất nên nó là chất cho nhạy cao nhất trong 4 chất nghiên cứu khi phân tích bằng GC/ NPĐ.

2. Độ thu hồi của phương pháp

Độ thu hồi của phương pháp (%) được chỉ ra trong bảng sau:

Bảng 1. Độ thu hồi của phương pháp cho các chất nghiên cứu trong rau, quả
Đơn vị: %

Loại rau Hoạt chất	Cải ngọt	Đậu đỗ	Dưa chuột	Rau muống
	Diazinon	96,4	79,2	92,4
Dimethoate	89,7	76,2	84,4	83,00
Triclorfon	73,5	79,1	79,2	80,00
Mrthylparathion	87,5	87,5	85,00	79,9

3.3. Kết quả phân tích các mẫu rau ở một số chợ trên địa bàn Hà Nội

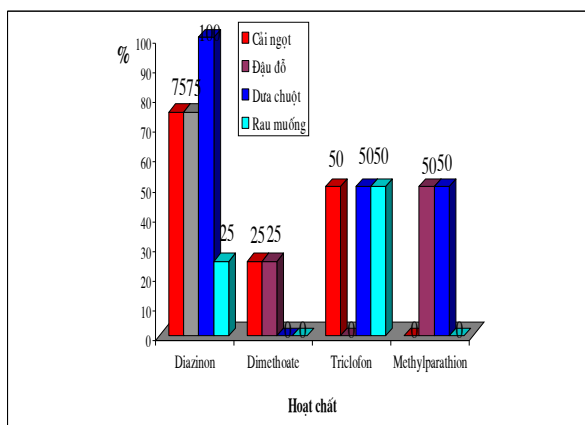
Chợ	Tên chất	Đơn vị	Loại rau			
			Cải ngọt	Dưa chuột	Đậu đỗ	Rau muống
Cầu Giấy	Diazinon	mg/kg	0,22	0,42	0,56	ND
	Dimethoate	mg/kg	ND	ND	ND	ND
	Triclorfon	mg/kg	ND	0,98	ND	ND
	Methyl parathion	mg/kg	ND	ND	0,03	ND

Long Biên	Diazinon	mg/kg	0,48	0,67	ND	0,47
	Dimethoate	mg/kg	ND	ND	ND	ND
	Triclofon	mg/kg	0,09	1,23	ND	ND
	Methyl parathion	mg/kg	ND	ND	0,01	ND
Chợ Hôm	Diazinon	mg/kg	ND	0,50	0,41	ND
	Dimethoate	mg/kg	0,05	ND	0,17	ND
	Triclofon	mg/kg	ND	ND	ND	0,14
	Methyl parathion	mg/kg	ND	0,02	ND	ND
Ngã tư sở	Diazinon	mg/kg	0,48	0,84	0,75	ND
	Dimethoate	mg/kg	ND	ND	ND	ND
	Triclofon	mg/kg	0,24	ND	ND	0,15
	Methyl parathion	mg/kg	ND	0,01	ND	ND
Đur lượng trung bình		mg/kg	0,39	1,17	0,965	0,19

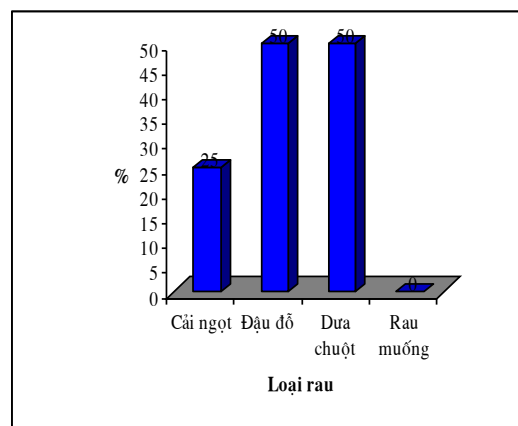
Ghi chú: ND - không phát hiện.

Từ kết quả phân tích ở bảng trên ta xây dựng được biểu đồ biểu diễn tỉ lệ mẫu rau có các thuốc BVTV, **hình 2** và tỉ lệ mẫu rau có TBVTV vượt tiêu chuẩn cho phép, **hình3**

Từ đồ thị trên ta thấy tỉ lệ các mẫu rau xuất hiện thuốc BVTV khá cao, đặc biệt 100% các mẫu dưa chuột, 75% các mẫu đậu đỗ và cải ngọt đều xuất hiện Diazinon. Trên rau muống tỉ lệ này rất ít.



Hình 2. Biểu đồ tỉ lệ mẫu rau xuất hiện các thuốc BVTV nghiên cứu



Hình 3. Biểu đồ tỉ lệ mẫu rau có hoạt chất BVTV vượt TCCP

Từ đồ thị trên hình 3 ta thấy có tới 50% các mẫu đậu đỗ và dưa chuột có thuốc BVTV vượt TCCP theo Quyết định 46/2007/QĐ-BYT của Bộ Y tế [1].

IV. KẾT LUẬN

Từ kết quả thu được trong quá trình nghiên cứu đã rút ra một số kết luận sau:

- Sử dụng dung môi tách chiết là etyl axetat

và hệ dung môi n-hexan/etyl axetat (3/1,v/v) để rửa giải để phân tích các chất Diazinon, Dimethoate, Triclofon và Methyl parathion trong một số loại rau quả và tiến hành phân tích trên máy sắc ký khí với detector NPD đã cho độ thu hồi của phương pháp đạt từ 73,5% đến 96,4%.

- Đã xác định được dư lượng 4 loại thuốc BVTV nhóm photpho hữu cơ nêu trên trong một số loại rau tiêu thụ trên thị trường Hà Nội; một số loại rau có chứa một số chất vượt ngưỡng TCCP theo quy định của Bộ Y tế.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Bộ Y tế (2007). Quyết định số 46 /2007/QĐ-BYT ngày 19 tháng 12 năm 2007 của Bộ trưởng Bộ Y tế về Quy định giới hạn tối đa ô nhiễm sinh học và hóa học trong thực phẩm.
2. Lê Đức và nnk (2003). Một số phương pháp phân tích môi trường. NXB Đại học Quốc gia Hà nội.
3. Hanoi University of Science (2003), Environmental Risk Assessment, Monitoring & Remedial Action for Pesticide Residues.

SURVEYING ANALYSIS PROCESS SOME OF ORGANOPHOSPHORUS PESTICIDE ON VEGETABLE BY GAS CHROMATOGRAPHY TECHNIQUE AND INITIALLY USING ON SOME OF VEGETABLE SAMPLES WAS SAMPLED AT HANOI MARKET

Bui Van Nang

SUMMARY

The work has conducted to survey for analysis process some of organo phosphate pesticide (Diazinon, Dimethoate, Methyl parathion, Triclofon) on some of vegetable sample by gas chromatography techniques with nitrogen phosphorus detector (NPD). Results showed that the extract solvent is ethyl acetate, the extract solvent was cleaned through silica gel column with eluent solvent is n-hexane/ethyl acetate (3/1, v/v) for recover from 73.4 to 96.5 % for research substances. Using this process to analyze some of vegetable samples at Ha Noi market such as Hom market, Nga tu so market, Long bien market, Cau giay market has determined of levels of pesticide as diazinon, dimethoate, triclofone and methylparathion. Have more than 50% sample of *Pisum sativum* L. and *Cucumis sativus* have pesticide over limit allow by standard of Health Viet Nam.

Key words: *Analysis process, Gas chromatography, Organo phosphate pesticide, Recover.*

Người phản biện: TS. Đinh Quốc Cường