

NGHIÊN CỨU XÁC ĐỊNH DƯ LƯỢNG THUỐC TRỪ SÂU CƠ CLO TRONG MỘT SỐ MẪU RAU VÀ ĐẤT LẤY TẠI KHU VỰC LÂN CẬN KHO THUỐC TRỪ SÂU CŨ Ở HUNG YÊN

Đến tòa soạn 17-10-2019

Nguyễn Thị Quỳnh Hoa, Nguyễn Trọng Nghĩa, Nguyễn Việt Thùy

Khoa Công nghệ Hóa học và Môi trường - Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật Hưng Yên

Nguyễn Thị Ánh Hoàng

Khoa Hóa học - Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội

SUMMARY

DETERMINATION OF ORGANOCHLORINE PESTICIDES (OCPs) RESIDUES IN VEGETABLE AND SOIL SAMPLES AT OLD STORE IN HUNG YEN

Organochlorinated pesticides (OCPs) residues in vegetable and soil surrounding stock or storage areas has been a public concern. In this study, contents of 8 OCPs (including: endrin; dieldrin; o,p'-DDE; p,p'-DDE; o,p'-DDD; p,p'-DDD; o,p'-DDT; p,p'-DDT) in 05 vegetable and 03 soil samples collected from a store at Chinh Nghia, Kim Dong, Hung Yen were determined. While OCPs were not detected in all vegetable samples and one soil sample (taken from a farmer's house about 500 meters away from the store), most of the OCPs were detected in the other two soil samples (taken in front of the door and behind the store) with content in the range of 17-891 ng/g dry weight. The obtained results show that the need to pay attention to pesticide residues in old store in Hung Yen in particular and in Vietnam in general.

Keywords: Soil, Vegetable, OCPs, GC/MS, QuEChERS

1. MỞ ĐẦU

Các hợp chất thuốc trừ sâu cơ clo (OCPs) được xếp vào nhóm các chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy (POPs) thuộc phụ lục A (cấm sử dụng) của công ước Stockholm mà Việt Nam đã tham gia từ năm 2002. Mặc dù đã bị cấm sử dụng từ những năm 90, nhưng do đặc thù sản xuất nông nghiệp ở nước ta và khả năng tích lũy cao, bền vững trong môi trường tự nhiên, thời gian phân hủy kéo dài nên chúng vẫn còn tồn dư khá nhiều trong môi trường, nhất là tại các kho chứa thuốc trừ sâu cũ [1, 6].

Phương pháp thường sử dụng để xác định OCPs là sắc ký khí (GC) ghép nối detector cộng kết điện tử (ECD) hoặc khối phổ (MS) [2, 4, 6, 9]. Trong nghiên cứu này, phương pháp

GC/MS kết hợp với xử lý mẫu bằng QuEChERS được áp dụng để phân tích hàm lượng 8 chất OCPs trong một số mẫu rau và đất lấy tại kho và khu vực lân cận tại xã Chính nghĩa, huyện Kim Động, tỉnh Hưng Yên.

2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Thiết bị và hóa chất

Thiết bị phân tích sắc ký khí GCMS-QP 2010 của hãng Shimadzu - Nhật Bản. Các thiết bị xử lý mẫu bao gồm: Máy lắc ngang tự động, máy lắc Vortex, thiết bị cô quay chân không, đồng hồ hóa mẫu sinh học, tủ sấy, tủ hút, bộ cô đuổi dung môi bằng khí N₂, cân phân tích Mettler,... Ngoài ra, nghiên cứu cũng sử dụng cột R-NH₂,

cột silicagel, và các dụng cụ thông thường khác trong phòng thí nghiệm.

Tất cả các hóa sử dụng trong nghiên cứu đều thuộc loại tinh khiết phân tích, bao gồm: chất nội chuẩn DDT ¹³C, chất đồng hành PCB-209 và hỗn hợp chuẩn Pes. mix 5 (o,p'-DDE; p,p'-DDE; o,p'-DDD; p,p'-DDD; o,p'-DDT; p,p'-DDT, endrin; dieldrin) (Dr. Ehrenstorfer GmbH, Đức), dung môi n-hexan, axeton, xyclohexan, axetonitril, etyl axetat bột PSA (primary secondary amine) của Merck hoặc Sigma-Aldrich. Khí N₂ độ tinh khiết 99% dùng để cô đuôi dung môi, khí He độ tinh khiết 99,9999% dùng làm khí mang và một số hóa chất cơ bản khác.

2.2. Thông tin mẫu

Các mẫu được lựa chọn trong nghiên cứu này gồm: 03 mẫu đất lấy từ khu vực kho thuốc trừ sâu cũ ở xã Chính Nghĩa, huyện Kim Động, tỉnh Hưng Yên (trong đó, mẫu 1: lấy ở nhà dân cách kho khoảng 500 m, mẫu 2: lấy ở phía trước cửa kho (do không lấy được mẫu trong kho), mẫu 3: lấy ở phía sau kho, là nơi thường chứa vỏ chai thuốc trừ sâu sau khi sử dụng), và 05 mẫu rau (gồm đậu đũa, cải bắp, cải chip, cải ngọt, rau muống) được trồng ở nhà dân ở khu vực xung quanh kho (cách kho khoảng hơn 500m).

2.3. Xử lý mẫu

Phương pháp QuEChERS dựa trên kỹ thuật chiết phân tán pha rắn (d-SPE) sử dụng dung môi axetonitril, etyl axetat hoặc axeton và có kết hợp của muối magie sunfat khan hoặc hỗn hợp magie sunfat và các muối khác [7]. Về cơ bản, mẫu được chiết với một dung môi (axetonitril) trong sự có mặt của một lượng nhất định muối (natriclorua và magie sunfat) và một chất đệm (muối citrat) để tạo ra sự phân tán giữa pha lỏng và pha muối. Dịch chiết thu được sau quá trình lắc, ly tâm có thể dùng để phân tích trực tiếp hoặc thực hiện bước làm giàu, pha loãng (nếu cần). Đây là phương pháp xử lý mẫu có nhiều ưu điểm như: nhanh, dễ thực hiện, giá thành thấp, hiệu quả cao, ổn định và an toàn, rất hữu dụng để chiết các hợp chất OCPs. Phương pháp QuEChERS đã được áp dụng để phân tích dư lượng thuốc trừ sâu trong nhiều đối tượng mẫu khác nhau, bao gồm mẫu

đất và thực vật cho hiệu quả cao [3, 4, 5, 8]. Trên cơ sở đó, quy trình xử lý mẫu bằng phương pháp QuEChERS đối với mẫu đất và mẫu rau được thực hiện như sau:

Cân chính xác khoảng 5 gam mẫu đã được đồng nhất vào ống ly tâm 50 ml, thêm 1 ml chất đồng hành PCB-2019 và 5 ml H₂O. Thêm 15 ml axetonitril trong 1% axit axetic. Lắc đều bằng máy Vortex trong 1 phút. Sau đó, thêm 6 g MgSO₄ khan và 1,5 g CH₃COONa khan. Lắc nhanh trong 1 phút rồi ly tâm với tốc độ 5000-6000 vòng/phút trong 5 phút. Sau khi ly tâm, hút 12 ml dịch ở lớp trên cho vào ống ly tâm 15 ml chứa 900 mg MgSO₄ khan và 50 mg bột PSA, lắc nhanh trong 1 phút rồi ly tâm với tốc độ 5000-6000 vòng/phút trong 5 phút. Hút lấy 10 ml lớp trên của dịch sau khi ly tâm, thổi khô bằng khí N₂, thêm 2 ml NaCl 5% và sau đó là 1 ml n-hexan. Lắc đều trên máy Vortex, ly tâm thu được dịch chiết ở lớp phía trên, thêm chất nội chuẩn DDT ¹³C rồi phân tích trên thiết bị GC/MS.

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

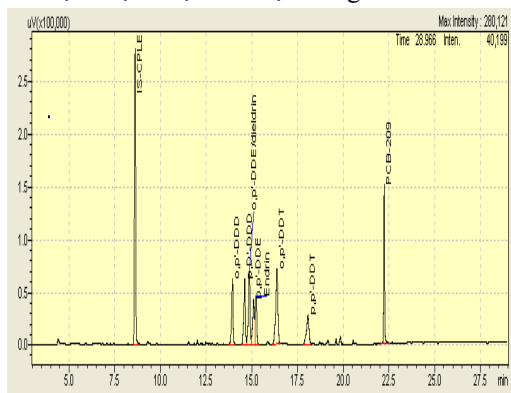
3.1. Đánh giá phương pháp

3.1.1. Xây dựng đường chuẩn xác định 8 OCPs bằng GC/MS

Trên cơ sở kinh nghiệm của nhóm nghiên cứu [4, 6] và tham khảo tài liệu [3, 8, 10], các điều kiện được lựa chọn nhằm phân tích các OCPs bằng phương pháp GC/MS như sau:

Cột tách	DB-5 (30 m x 250 μm x 0,32 μm)
Chế độ bơm	Không chia dòng
Thể tích bơm	2 μL
Nhiệt độ injector	250 °C
Khí mang	He
Chương trình nhiệt độ của lò cột	70°C (giữ 1 phút), tăng đến 160°C (tốc độ tăng 10°C/phút), tăng đến 190°C (tốc độ tăng 2°C/phút), tăng đến 260°C (tốc độ tăng 5°C/phút), tăng đến 320°C (tốc độ tăng 20°C/phút). Thời gian phân tích 51 phút.
Nhiệt độ nguồn ion	230°C
Nhiệt độ interface	300°C

Sắc đồ hỗn hợp chuẩn 20ppb ở điều kiện phân tích lựa chọn được thể hiện trong hình 1.



Hình 1: Sắc đồ của hỗn hợp chuẩn 20ppb

Trên cơ sở các điều kiện phân tích đã lựa chọn, đường chuẩn 6 điểm phân tích các OCPs (o,p'-DDE; p,p'-DDE; o,p'-DDD; p,p'-DDD; o,p'-DDT; p,p'-DDT, endrin; dieldrin, PCB-209) được xây dựng trong khoảng nồng độ 0,5-100 ppb. Kết quả trong bảng 1 cho thấy, đường chuẩn của 8 OCPs và chất đồng hành PCB-2019 đều có hệ số tương quan tốt ($R^2 > 0,99$). Cùng với việc xây dựng đường chuẩn, các giá trị giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ) của các chất phân tích cũng được xác định. Giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ) của thiết bị GCMS-QP2010 đối với 8 OCPs tương ứng trong khoảng 0,05-0,10 ppb và 0,17-0,33 ppb.

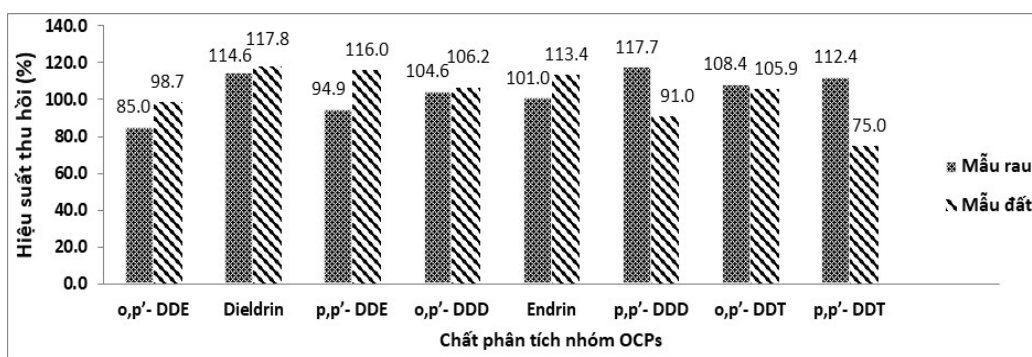
Bảng 1: Phương trình đường chuẩn, LOD, LOQ của các OCPs

Chất	Phương trình đường chuẩn	R^2	LOD (ppb)	LOQ (ppb)
o, p'-DDD	$y = 0,0127x - 0,0122$	0,9992	0,05	0,17
p, p'-DDD	$y = 0,0115x - 0,0072$	0,9998	0,05	0,17
o, p'-DDE	$y = 0,0169x - 0,0368$	0,9974	0,05	0,17
p, p'-DDE	$y = 0,0071x + 0,0003$	0,9997	0,10	0,33
Dieldrin	$y = 0,0169x - 0,0368$	0,9974	0,05	0,17
Endrin	$y = 0,0069x + 0,0037$	0,9983	0,10	0,33
o, p'-DDT	$y = 0,012x + 0,005$	0,9998	0,05	0,17
p, p'-DDT	$y = 0,0052x - 0,0031$	0,9999	0,10	0,33
PCB-209	$y = 0,0233x + 0,0303$	0,9991	0,01	0,03

3.1.2. Đánh giá hiệu suất thu hồi và độ lặp

Độ lặp: độ lặp được đánh giá qua độ lệch chuẩn tương đối (RSD%) khi phân tích lặp 5 lần ở 3 mức nồng độ thêm chuẩn (5, 20, 60 ppb) trên nền mẫu trắng rau và đất. Các kết quả thu được cho giá trị RSD nằm trong khoảng 1,22 – 7,05%, phù hợp với yêu cầu của AOAC (nhỏ hơn 15% ở mức nồng độ ppb).

Hiệu suất thu hồi: hiệu suất thu hồi của 8 hợp chất OCPs được đánh giá khi thêm chuẩn OCPs ở mức nồng độ 20 ppb trên nền mẫu trắng rau và đất (không chứa OCPs) thực hiện theo quy trình xử lý mẫu và phân tích trên thiết bị GC/MS. Kết quả đánh giá hiệu suất thu hồi trong mẫu đất và mẫu rau được thể hiện ở hình 2.



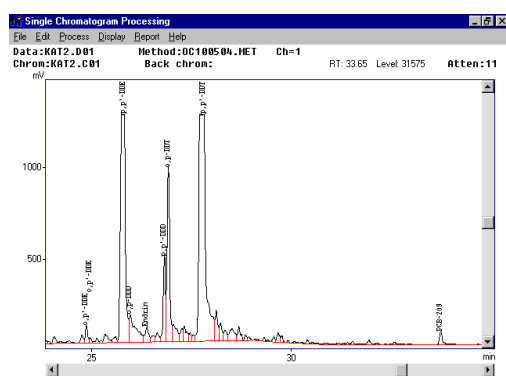
Hình 2: Kết quả đánh giá hiệu suất thu hồi của 8 OCPs trên nền mẫu đất và mẫu rau

Các kết quả từ hình 2 cho thấy, hiệu suất thu hồi của 8 OCPs trên nền mẫu đất trong khoảng 75,01 – 117,80% và mẫu rau là khoảng 84,97 – 117,69%, phù hợp với yêu cầu của AOAC (từ 70-120% với từng hợp chất OCPs).

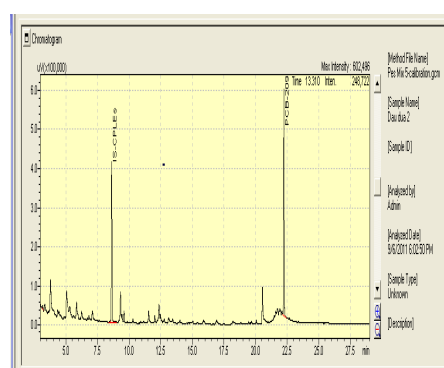
Cũng từ các kết quả này, giới hạn phát hiện của phương pháp xác định 8 OCPs bằng GC/MS kết hợp xử lý mẫu QuEChERS có giá trị trong khoảng 0,07 – 0,17 ng/g mẫu khô. Các kết quả này cho thấy quy trình phân tích đồng thời 8 OCPs trong mẫu đất và mẫu rau đạt yêu cầu và có thể áp dụng để phân tích mẫu rau và đất lấy ở gần khu vực kho thuốc trừ sâu cũ trên địa bàn huyện Khoái Châu, tỉnh Hưng Yên.

3.2. Phân tích một số mẫu đất và mẫu rau

Kết quả phân tích 03 mẫu đất và 05 mẫu rau được thể hiện trong hình 3 và bảng 2. Trong đó, sắc đồ của tất cả các mẫu rau chỉ thấy xuất hiện pic của chất nội chuẩn (DDT ¹³C) và chất đồng hành (PCB-209), không xuất hiện bất cứ pic nào trong số 8 hợp chất OCPs phân tích. Kết quả này cho thấy, hàm lượng OCPs trong cả 5 mẫu rau đều nhỏ hơn giới hạn phát hiện của phương pháp (0,07 – 0,17 ng/g mẫu khô). Điều này có thể được giải thích là do các mẫu rau được trồng ở xung quanh nhưng cách khá xa nhà kho cũ (khoảng hơn 500 m) nên không bị ảnh hưởng bởi tồn dư OCPs trong đất ở nhà kho cũ.



(a)



(b)

Hình 3: Sắc đồ phân tích các thuốc trừ sâu cơ clo trong mẫu đất (a) và mẫu cải bắp (b)

Bảng 2: Kết quả phân tích các thuốc trừ sâu cơ clo trong mẫu đất lấy tại khu vực kho thuốc trừ sâu cũ ở xã Chính Nghĩa, huyện Kim Động, Hưng Yên

TT	Tên chất	Mẫu 1 (ng/g mẫu khô)	Mẫu 2 (ng/g mẫu khô)	Mẫu 3 (ng/g mẫu khô)
1	o,p'-DDE	nd	19 ± 1,2	27 ± 0,5
2	p,p'-DDE	nd	693 ± 6	891 ± 14
3	o,p'-DDD	nd	60 ± 2	64 ± 2,3
4	Dieldrin	nd	nd	nd
5	p,p'-DDD	nd	73 ± 1,8	84 ± 4
6	Endrin	nd	nd	nd
7	o,p'-DDT	nd	259 ± 3	382 ± 5
8	p,p'-DDT	nd	451 ± 12	700 ± 15

Nd: nhỏ hơn giới hạn phát hiện của phương pháp

Kết quả phân tích mẫu đất cho thấy, mẫu 1 (lấy ở khu vực nhà dân, cách kho khoảng 500 m) không thu được tín hiệu pic của 8 OCPs. Kết quả này cũng phù hợp với việc không phát hiện hàm lượng OCPs trong các mẫu rau trồng ở khu vực này. Ở hai mẫu đất còn lại (lấy tại khu vực kho: trước cửa và phía sau kho), ngoại trừ dieldrin và endrin không xuất hiện thì các hợp chất OCPs còn lại có hàm lượng từ 19 – 891 ng/g mẫu khô. Điều này cũng phù hợp với tình hình thực tế trước đây khi các OCPs trước đây được lưu giữ trực tiếp ở trong kho, khu đằng sau nhà kho thường chứa vỏ chai thuốc trừ sâu nên bị rò rỉ trực tiếp ra đất, dẫn đến hàm lượng các OCPs cao và do khó bị phân hủy nên vẫn tồn dư trong đất tại đây. Kết quả này cho thấy cần quan tâm hơn nữa đến việc xử lý môi trường, đặc biệt là môi trường đất, ở khu vực các kho thuốc trừ sâu cũ.

4. KẾT LUẬN

Như vậy, nghiên cứu đã đánh giá và áp dụng quy trình xác định đồng thời 8 OCPs trong mẫu rau và đất bằng phương pháp GC/MS kết hợp với xử lý mẫu theo QuEChERS. Phương pháp cho hiệu suất thu hồi cao đối với 8 OCPs trong mẫu đất và mẫu rau, đều đạt trên 75 % và đáp ứng yêu cầu của AOAC. Kết quả phân tích 03 mẫu đất và 05 mẫu rau thu thập tại và xung quanh khu vực kho thuốc trừ sâu cũ đã phát hiện hầu hết 8 OCPs trong 02 mẫu đất ở khu

vực kho với hàm lượng từ 19 ± 1,2 đến 891 ± 14 ng/g mẫu khô. Các kết quả này góp phần đánh giá thực trạng tồn dư của các OCPs ở khu vực kho thuốc trừ sâu cũ tại Hưng Yên nói riêng và trên cả nước nói chung, cung cấp thông tin để các nhà quản lý đưa ra phương án xử lý, phòng tránh rủi ro, phơi nhiễm các chất này.

Lời cảm ơn

Các tác giả chân thành cảm ơn hỗ trợ tài chính cho đề tài mã số CRRP2019-10MY-Le của Quỹ Châu Á – Thái Bình Dương về Nghiên cứu những biến đổi toàn cầu (APN).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Cục bảo vệ thực - Bộ Nông nghiệp và Phát triển nông thôn (1998), "Tình hình sử dụng thuốc bảo vệ thực vật ở Việt Nam và tồn dư thuốc BVTV trong đất, nước, nông sản, Hà Nội". Báo cáo về tình hình quản lý thuốc BVTV.
2. Lê Đức (2004), "Một số phương pháp phân tích môi trường", Nhà xuất bản Đại học Quốc gia Hà Nội.
3. Lê Quang Hương, Trần Hải Anh, Vũ Đức Nam, Nguyễn Quang Trung, Phạm Thị Ngọc Mai (2019), "Dùng các phương pháp thống kê vào tối ưu điều kiện phân tích hóa chất bảo vệ thực vật cơ clo trên thiết bị sắc ký khí ghép nối khối phổ (GC-MS)", Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học, Tập 24, Số 4A, tr. 76-80.

4. Lê Quang Hùng, Phạm Thị Phương Thảo, Vũ Đức Nam, Nguyễn Quang Trung, Nguyễn Thị Ánh Hương, Phạm Thị Ngọc Mai (2018), “Phân tích dư lượng thuốc trừ sâu cơ clo (OCPs) trong chè bằng phương pháp sắc kí khí khối phổ GC/MS”, Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học, Tập 23, Số 5, tr. 102-106.
5. Chu Phạm Ngọc Sơn (2010), “Phân tích Trifluralin trong cá basa bằng GC/MS kết hợp với chuẩn bị mẫu theo phương pháp QuEChERS”, Hội nghị khoa học về kiểm nghiệm an toàn thực phẩm lần I.
6. Phạm Thị Kim Trang, Nguyễn Thị Ánh Hương, Vi Thị Mai Lan, Nguyễn Thị Thu Trang, Hoàng Thị Tươi, Phạm Hùng Việt, Toshiaki Katsube (2011), "Tồn lưu thuốc trừ sâu DDT trong đất tại một số kho chứa cũ thuộc miền bắc Việt Nam", Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học, Tập 16, Số 3, tr. 43-46.
7. Anastassiades M., Lehotay S. J., Stajnbaher D., Schenck F. J. (2003), “Fast and Easy Multiresidue Method Employing Acetonitrile Extraction/Partitioning and “Dispersive Solid-Phase Extraction” for the Determination of Pesticide Residues in Produce”, J. AOAC Int., 86 (2), 412–431.
8. Anastassiades M., Scherbaum E. and Bertsch D. (2003), “Validation of a Simple and Rapid Multiresidue Method (QuEChERS) and its Implementation in Routine Pesticide Analysis”, MGPR Symposium, Aix en Provence, France.
9. Mastovska K., Lehotay S. J. and Anastassiades M. (2005), “Combination of Analyte Protectants To Overcome Matrix Effects in Routine GC Analysis of Pesticide Residues in Food Matrixes”, Anal. Chem., 77 (24), 8129–8137.
10. Nguyen Hung Minh, Tu Binh Minh, Hisato Iwata, Natsuko Kaijaware, Tatsuya Kunisue, Shin Takahashi, Pham Hung Viet, Bui Cach Tuyen, Shinsuke Tanabe (2007), “Persistent Organic Pollutants in Sediments from Sai Gon-Dong Nai River Basin, Vietnam: Levels and Temporal Trends”, Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 52, pp. 458-465.