

NGHIÊN CỨU XÁC ĐỊNH HÓA CHẤT BẢO VỆ THỰC VẬT CƠ CLO TRONG NƯỚC BẰNG PHƯƠNG PHÁP GC-MS KẾT HỢP CHIẾT LỎNG-LỎNG

Đến tòa soạn 10-04-2019

Lê Quang Hưởng, Trần Hải Anh, Vũ Đức Nam, Nguyễn Quang Trung

Trung tâm Nghiên cứu và Chuyển giao Công nghệ, Viện Hàn Lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Phạm Thị Ngọc Mai

Khoa Hoá học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN

SUMMARY

STUDY ON THE DETERMINATION OF ORGANIC CHLORINATED PESTICIDES (OCPs) IN WATER BY GC-MS IN COMBINATION WITH LIQUID-LIQUID EXTRACTION

Residues of 20 organic chlorinated pesticides (OCPs) in water was extracted by liquid-liquid extraction prior to determination by Gas Chromatography-Mass Spectroscopy (GS-MS). Extraction conditions including extraction solvent, number of extractions, etc., were optimized. The MDL values lie between 1.87 to 2.72 ng/L, RSD% from 3.6-6.2%, recoveries from 81.3 to 107.7%, satisfying AOAC requirements for trace analysis. The analytical procedure was applied in analyzing 30 surface water and ground water samples, which were collected near the discharge areas of vegetable farms. Result showed that the existence of 15/20 OCPs in studied samples, among which Heptachlor was found to be present in 10 water samples. Five surface water samples showed high total BHC level/concentration (37.40 - 80.20 ng/L), which were exceeding Vietnamese permission standard for water quality (20 ng/L). Traces of gamma-BHC, Dieldrin and DDT were detected in ground water samples, however, the concentrations lie well below Vietnamese permission standards. The obtained results reveal that the contamination and transportation source are mainly from improper use and discharge of local residents while the pesticide exposure to ground water is not yet of concern.

Keywords: OCPs, liquid-liquid extraction, water, GC-MS

1. MỞ ĐẦU

Thuốc bảo vệ thực vật họ clo hữu cơ là một trong những nhóm chất ô nhiễm khó phân hủy (POPs) và tồn dư lâu trong nước cũng như trong trầm tích, gây ảnh hưởng không tốt cho đời sống thủy sinh và sức khỏe của con người[1]. Vì vậy, hầu hết những chất này đã bị cấm sử dụng ở các nước phát triển vào những năm 1970. Ở Việt Nam, lệnh cấm sử dụng những chất này chính thức từ năm 1995 (Sinh và cs., 1999) nhưng trên thực tế, nước ta vẫn sử dụng một khối lượng lớn thuốc BVTV,

khoảng hơn 40.000 tấn vào năm 1998 (FAO, 2004) và khoảng 2.500 kg thuốc trừ sâu đã cấm sử dụng vẫn được dùng, cùng với 4.753 lít và 5.645 kg các loại thuốc trừ sâu nhập khẩu trái phép và thuốc giả (Theo kết quả thực hiện cuộc điều tra (thanh tra) mở rộng trên toàn quốc về việc sử dụng thuốc trừ sâu năm 2000 do Chi cục bảo vệ cây trồng báo cáo tại Hội nghị thanh tra mở rộng tại Hà Nội năm 2000) [2]. Hơn nữa vấn đề sử dụng quá liều lượng và không đảm bảo an toàn trong cách ly và phun

thuốc đã khiến vấn đề ô nhiễm thuốc BVTV thành mối đe dọa nghiêm trọng.

Hóa chất BVTV có khả năng phát tán theo nhiều con đường như đất, không khí, đặc biệt là theo đường nước. Việc này có thể dẫn đến vấn đề ô nhiễm diện rộng và phơi nhiễm vào các nguồn nước được sử dụng cho sinh hoạt như nguồn nước ngầm và nước mặt. Việc xác định hàm lượng tồn dư của OCPs trong các mẫu nước rất quan trọng, giúp đánh giá chất lượng nước, cảnh báo và ngăn chặn quá trình phát tán ô nhiễm.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Thiết bị

Hệ thống sắc ký khí ghép nối khối phổ GC 7890B - MS 5977A (Agilent Technology)

Hệ thống cô quay chân không (Buchi, Thụy sĩ)

2.2. Hóa chất

Chất chuẩn mix thuốc bảo vệ thực vật cơ clo gồm 20 chất : BHC (α , β , γ , δ); Heptachlor; Heptachlor epoxide Isomer B; Aldrin; Dieldrin; Endrin; Endrin Aldehyde; Endrin Ketone; Chlordane (α , γ); Endosulfan (1,2); Endosulfan sunfat; 4,4'-DDT; 4,4'-DDD; 4,4'-DDE; Methoxychlor), nồng độ mỗi cấu tử 2000 $\mu\text{g/mL}$ pha trong dung môi n-hexan:toluen (1:1), (Sigma - Aldrich).

Nội chuẩn: Pentachloronitrobenzen (ChemService)

Na_2SO_4 ; NaOH; NaCl (Merck)

Dung môi: Hexane; Toluen; Acetone; Dicloromethane; H_2SO_4 (Merck)

2.3. Điều kiện phân tích trên thiết bị GC/MS

Dựa vào các nghiên cứu trước đây và tham khảo các tiêu chuẩn và phương pháp quốc tế [3,4] nhóm nghiên cứu lựa chọn các điều kiện để phân tích trên thiết bị sắc ký như đưa ra trong Bảng 1:

Bảng 1. Điều kiện phân tích hóa chất BVTV cơ clo trên thiết bị GC/MS

TT	Điều kiện	Thông số
Sắc ký khí		
1	Cột tách	DB-5MS (Agilent) 5% Phenyl Metyl Siloxane 30 m x 250 μm x 0,25 μm
2	Chế độ bơm	Không chia dòng

TT	Điều kiện	Thông số
3	Nhiệt độ công tiêm mẫu	230 $^{\circ}\text{C}$
4	Khí mang	Heli, độ tinh khiết 99,999%
5	Tốc độ khí mang	1,4 mL/phút
6	Chương trình nhiệt độ của lò cột	100 $^{\circ}\text{C}$ (giữ 2 phút), tăng đến 280 $^{\circ}\text{C}$ (tốc độ tăng 5 $^{\circ}\text{C}$ /phút). Thời gian phân tích 29,5 phút
Khối phổ		
7	Nhiệt độ nguồn ion	230 $^{\circ}\text{C}$
8	Nhiệt độ bộ kết nối GC và MS	280 $^{\circ}\text{C}$
9	Nhiệt độ tứ cực	150 $^{\circ}\text{C}$
10	Thời gian cắt dung môi	9 phút
11	Mảnh m/z quan sát	
	Chất	Mảnh m/z
	α -BHC	181; 183
	γ -BHC	181; 183
	β -BHC	181; 183
	δ -BHC	181; 183
	Heptachlor	272; 700
	Aldrin	66; 263
	Heptachlor epoxide Isomer B	353; 355
	Chlordane	373; 375
	Endosulfan 1	195; 237
	4,4'-DDE	246; 248
	Dieldrin	79
	Endrin	81
	Endosulfan 2	195; 237
	4,4'-DDD	235; 237
	Endrin Aldehyde	67; 248
	Endosulfan sunfat	272; 274
	4,4'-DDT	235; 237
	Endrin Ketone	317; 67
	Methoxychlor	227; 228

2.4. Lấy mẫu

Trong nghiên cứu này, tổng số 30 mẫu được thu thập tại Thị xã Quảng Yên, Quảng Ninh: khu vực đang phát triển về ngành nông nghiệp.

Trong đó, 20 mẫu nước mặt được lấy tại các sông hồ, 10 mẫu nước ngầm ở các giếng khoan tại các phường thuộc thị xã như Phong Hải, Cẩm La, Liên Vị, Tiền Phong, Hà An, Đông Thành, Minh Thành, Sông Khoai.

Mẫu được bảo quản trong chai thủy tinh ở nhiệt độ 4 °C.

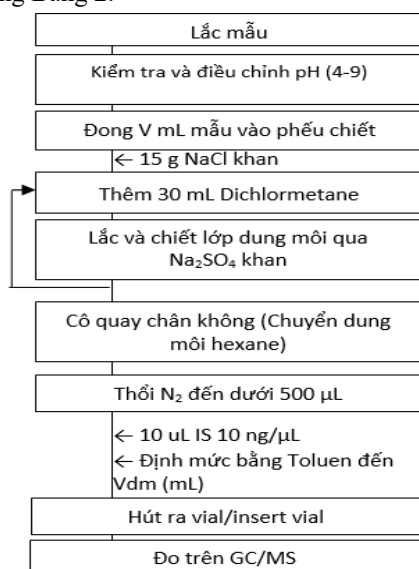
2.5. Phương pháp xử lý mẫu

Quy trình xử lý mẫu nước để phân tích các thuốc BVTV cơ clo được biểu diễn trong Hình 1, tham khảo theo tiêu chuẩn quốc tế EPA 3510C [5]. Khảo sát số lần chiết lặp từ 1 đến 3 để tìm điều kiện tối ưu.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả khảo sát số lần chiết lặp

Phương pháp chiết lỏng-lỏng dựa vào khả năng phân bố khác nhau của các hợp chất trong hai pha chiết. Hiệu suất chiết tăng tỷ lệ với số lần chiết lặp, tuy nhiên cũng kèm theo việc tốn dung môi, thời gian và chi phí phân tích. Để tìm được số lần chiết lặp tối ưu, vừa đảm bảo hiệu suất cao nhưng vẫn tiết kiệm được chi phí và thời gian phân tích, tiến hành chiết lặp 3 lần mẫu trắng thêm chuẩn nồng độ OCPs 100 ppb với 30 mL dung môi diclormethane (theo quy trình chiết cho trong mục 2.5). Kết quả hiệu suất thu hồi sau 3 lần chiết được biểu diễn trong Bảng 2.



Hình 1. Quy trình phân tích hóa chất BVTV cơ clo trong nước

Bảng 2. Kết quả khảo sát số lần chiết lặp

Hợp chất	Hiệu suất thu hồi (%)				
	F1	F2	F3	F1+F2	F1+F2+F3
Alpha-BHC	69,9	28,5	1,0	98,4	99,4
Gama-BHC	63,4	30,4	1,4	93,8	95,2
Beta-BHC	73,5	21,0	3,2	94,5	97,7
Delta-BHC	60,9	29,2	4,0	90,1	94,1
Heptachlor	76,7	18,9	3,0	95,6	98,6
Aldrin	59,1	37,5	2,1	96,6	98,7
Heptachlor epoxide isomer B	58,5	33,3	3,4	91,8	95,2
Gama-Chlordane	61,2	35,5	1,9	96,7	98,6
Alpha-Chlordane	57,6	39,6	2,0	97,2	99,2
Endosulfan1	59,8	36,0	2,4	95,8	98,2
4,4'-DDE	62,0	30,9	1,0	92,9	93,9
Dieldrin	64,1	26,4	0,4	90,5	90,9
Endrin	66,2	28,2	2,9	94,4	97,3
Endosulfan2	55,2	39,5	4,4	94,7	99,1
4,4'-DDD	59,6	33,7	4,2	93,3	97,5
Endrin Aldehyde	63,1	29,4	2,5	92,5	95,0
Endosulfan sulfate	59,4	33,7	3,4	93,1	96,5
4,4'-DDT	59,5	31,7	1,4	91,2	92,6
Endrin ketone	59,3	40,0	0,2	99,3	99,5
Methoxychlor	59,4	31,8	1,1	91,2	92,3

Kết quả cho thấy sau lần chiết thứ nhất, hiệu suất chiết chỉ đạt từ 55% đến 69%. Sau 2 lần chiết lặp, hiệu suất thu hồi tăng rõ rệt, đạt giá trị từ 90,5 % đến 99,3 %. Sau khi chiết lặp lần 3, tổng hiệu suất thu hồi tăng nhưng không đáng kể, dao động trong khoảng từ 90,5% đến 99,5%. Để tiết kiệm thời gian và lượng dung môi sử dụng, số lần chiết lặp 2 lần được lựa chọn là tối ưu cho quy trình xử lý mẫu.

3.3. Đánh giá quy trình phân tích

Sau khi tối ưu được quy trình chiết tách hóa chất BVTV cơ clo trong các mẫu nước, tiến hành đánh giá quy trình phân tích qua các mẫu thêm chuẩn 100ppb trên nền mẫu trắng với thí nghiệm xác định độ lặp lại, tái lặp, hiệu suất

thu hồi (n=10). Kết quả được trình bày trong bảng 3.

Độ lặp lại và tái lập Kết quả cho thấy phương pháp có độ lặp lại cao, thể hiện qua giá trị RSD % lặp lại bởi cùng một người phân tích dao động trong khoảng (0,7 đến 4,7%) và RSD% tái lập khi thay đổi người phân tích và ngày phân tích dao động trong khoảng (3,5 ÷ 6,3%). Như vậy phương pháp là phù hợp để phân tích hàm lượng hóa chất bảo vệ thực vật cơ clo trong thời gian dài.

Hiệu suất thu hồi Hiệu suất thu hồi của các chất cũng rất cao dao động trong khoảng (81,3 ÷ 107,7%). Các giá trị độ lệch chuẩn tương đối RSD và hiệu suất thu hồi đều đạt yêu cầu của AOAC [6], đảm bảo được độ tin cậy của phương pháp phân tích.

Giới hạn phát hiện (MDL) và giới hạn định lượng (MQL) của phương pháp Các giá trị MDL của các OCP khảo sát được nằm trong khoảng (1,87 - 2,75) ng/L còn các giá trị MQL nằm trong khoảng (6,63 - 9,78) ng/ml. Giới hạn này rất thấp, cỡ ppb, nên hoàn toàn phù hợp để phát hiện và định lượng lượng vết hóa chất bảo vệ thực vật cơ clo trong các mẫu nước môi trường.

3.4. Kết quả phân tích mẫu và bàn luận

Kết quả phân tích các OCP trong các mẫu nước mặt tại các sông, ao hồ; một số khu vực nước gần cống thoát nước và các mẫu nước ngầm tại các khu dân cư gần nông trại được cho trong Bảng 3.

Kết quả cho thấy, các OCP phát hiện thấy trong 17/30 mẫu phân tích được thu thập trong đó chủ yếu

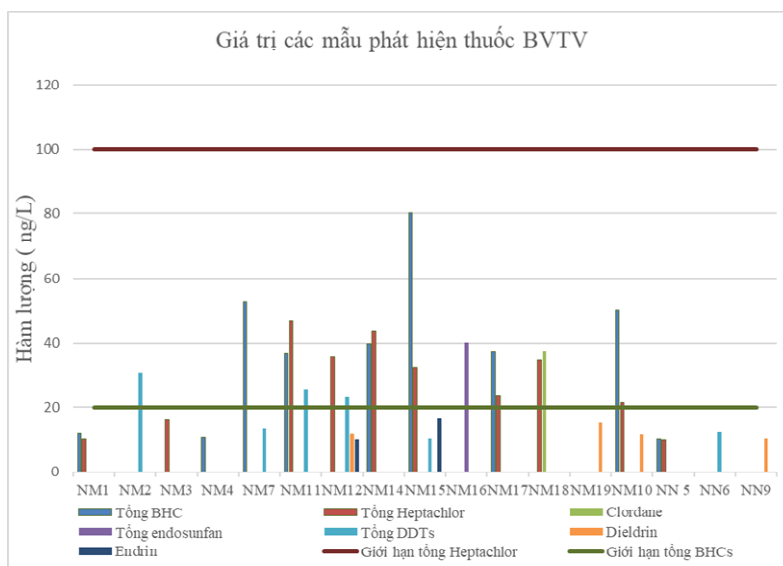
Bảng 3. Kết quả đánh giá quy trình phân tích

TT	Tên chất	Độ lặp lại RSD (%)	Độ tái lập RSD (%)	Giới hạn phát hiện MDL (ng/L)	Giới hạn định lượng MQL (ng/L)	Hiệu suất thu hồi (%)	ĐKDB mở rộng (ng/L)
1	Alpha-BHC	4,02	4,05	2,37	8,40	87,47 - 101,33	1,12
2	Gama-BHC	3,98	4,74	1,87	6,63	86,73 - 106,07	0,93
3	Beta-BHC	3,95	3,83	2,39	8,49	81,07 - 93,27	1,13
4	Delta-BHC	3,83	5,67	1,84	6,52	94,60 - 105,47	0,97
5	Heptachlor	3,78	3,82	2,47	8,75	89,40 - 101,33	1,34
6	Aldrin	3,71	3,88	2,28	8,08	91,00 - 104,27	1,09
7	Heptachlor Epoxide isomer B	4,22	4,02	2,63	9,32	85,33 - 106,73	1,20
8	Gama-Chlordane	3,90	3,92	2,45	8,68	81,67 - 103,40	1,19
9	Alpha-Chlordane	3,87	3,69	2,34	8,30	95,27 - 102,20	1,09
10	Endosulfan1	4,15	5,66	2,47	8,75	81,93 - 100,27	1,10
11	4,4'-DDE	4,10	3,79	2,75	9,73	86,00 - 103,07	1,23
12	Dieldrin	4,31	6,15	2,62	9,28	94,07 - 107,73	1,16
13	Endrin	3,96	3,53	2,76	9,78	82,53 - 106,73	1,20
14	4,4'-DDT	4,03	5,66	2,49	8,83	87,93 - 106,67	1,15
15	Endrin Aldehyde	4,27	4,52	2,46	8,71	88,87 - 107,53	1,48
16	Endrin ketone	4,74	4,94	2,36	8,36	88,00 - 100,87	1,13
17	Endosulfan2	3,99	4,08	2,53	8,97	86,53 - 97,93	1,27
18	4,4'-DDD	4,30	6,29	2,72	9,64	83,07 - 97,27	1,17
19	Endosulfan sunfate	4,08	4,06	2,69	9,53	89,40 - 106,40	1,26
20	Methoxychlor	3,56	5,63	2,42	8,52	93,07 - 101,23	0,98

Tập trung ở mẫu nước mặt (14/20) sau đó đến nước ngầm (3/10). Có tới 15/20 hợp chất cơ clo được nhận định là có mặt trong các mẫu phân tích bao gồm nhóm BHCs; endrin, dieldrin, nhóm DDTs, heptachlor; Aldrin. Hàm lượng vết heptachlor được tìm thấy trong hầu hết mẫu nước mặt (9/14) tuy nhiên vẫn chưa vượt giới hạn cho phép (200 ng/L) [7]. BHCs tìm thấy trong 9 mẫu nước trong đó 5 mẫu nước mặt có tổng hàm lượng BHCs nằm trong khoảng từ (36,98÷ 80,20 ng/L) vượt tiêu chuẩn cho phép theo qui định của QCVN (20 ng/L) [7]. Có duy nhất 1 mẫu nước ngầm có hàm lượng tổng BHCs là 10,3 ng/L tuy nhiên hàm lượng vẫn nhỏ hơn QCVN cho phép đối với nước ngầm (20 ng/L) [8]. Các hợp chất khác được phát hiện thấy ở các mẫu đều có kết quả nhỏ hơn tiêu chuẩn cho phép. Kết quả phân tích được đưa ra trong biểu đồ trên Hình 2. Từ kết quả trên, có thể nhận định rằng lượng hóa chất bảo vệ thực vật cơ clo tìm thấy trong các mẫu nước được bắt nguồn từ việc sử dụng các loại hóa chất trừ sâu hại bị cấm. Điều này

được thể hiện qua việc các mẫu nước mặt chiếm hơn 80% lượng mẫu phát hiện dư lượng thuốc BVTV. Trong đó có 5 mẫu nước có hàm lượng vượt tiêu chuẩn [3], số mẫu này được lấy gần khu vực xả thải từ cống, trong khi đó các mẫu nước mặt lấy xa khu vực có phát hiện dấu vết của thuốc BVTV cơ clo tuy nhiên không vượt tiêu chuẩn. Điều này cũng chứng tỏ việc nhiễm hóa chất BVTV không bắt nguồn từ nguồn nước tưới. Khi phân tích mẫu nước ngầm chỉ phát hiện thấy 3 hợp chất OCP là γ -BHC, Dieldrin và DDT được và nồng độ đều nhỏ ở mức cho phép. Kết quả này cho thấy việc phát tán theo nguồn nước ngầm chưa đáng ngại, con đường phát tán chủ yếu là từ nguồn nước thải xả vào các con sông chính khiến nguồn nước bị phơi nhiễm.

Việc phát hiện thấy dư lượng các hóa chất bảo vệ thực vật cơ clo (đa số đã hiện nay đã bị cấm sử dụng) trong các mẫu nước cho thấy việc quản lý sử dụng các loại hóa chất BVTV còn lỏng lẻo, vẫn còn các loại thuốc cấm hiện nay vẫn được lưu hành và sử dụng trên thị trường..



Hình 2. Hàm lượng các thuốc BVTV nhóm OCP trong các mẫu nước mặt và nước ngầm.

4. KẾT LUẬN

Phương pháp phân tích hóa chất BVTV cơ clo bằng phương pháp GC-MS kết hợp với chiết lỏng-lỏng cho hiệu suất thu hồi cao (81,3 ÷ 107,7%) và giới hạn phát hiện thấp (1,87 ÷ 2,72

ng/L), rất phù hợp để xác định hàm lượng nhỏ của các chất BTVV cơ clo trong mẫu nước. Kết quả phân tích trên 30 mẫu nước, bao gồm nước mặt và nước ngầm lấy tại các địa điểm gần nông trại đã phát hiện thấy dư lượng của

15/20 hợp chất BVTV cơ clo trong 17/30 mẫu phân tích. Trong đó có 5 mẫu nước mặt có tổng hàm lượng BHCs ($36,98 \div 80,20$ ng/L) vượt tiêu chuẩn cho phép cho chất lượng nước mặt. Lượng vết của heptachlor phát hiện hầu hết ở các mẫu phân tích. Kết quả cho phép sơ bộ đánh giá được nguồn gốc ô nhiễm cũng như các con đường phát tán ô nhiễm là thông qua việc sử dụng các loại hóa chất trừ sâu hại bị cấm trong nông nghiệp.

Acknowledgement

This research is funded by Vietnam National Foundation for Science and Technology Development (NAFOSTED) under grant number 104.04-2018.331.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Đào Văn Hoàng (2008), *Kỹ thuật tổng hợp các hóa chất bảo vệ thực vật*, NXB Khoa học và kỹ thuật, Hà Nội.
- Bộ Nông nghiệp và Phát triển nông thôn (2011), *“Thông tư về việc ban hành Danh mục thuốc bảo vệ thực vật được phép sử dụng, hạn chế sử dụng, cấm sử dụng ở Việt Nam”*.

- Method EPA 8270D Semivolatile organic compounds by Gas chromatography/mass-spectrometry
- V.Yu. Tsygankov, M.D. Boyarova (2015), *“Sample Preparation Method for the Determination of Organochlorine Pesticides in Aquatic Organisms by Gas Chromatography”*, *Achievements in the Life Sciences* 9, 65-68
- Method EPA3510C, Separatory funnel liquid-liquid extraction.
- AOAC Official Methods of Analysis (2016), *Guidelines for Standard Method Performance Requirements*
- QCVN 08-MT:2015/BTNMT, Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng nước mặt.
- QCVN 09-MT:2015/BTNMT, Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng nước dưới đất.

ƯỚC TÍNH PHÁT THẢI MÊ-TAN TỪ HOẠT ĐỘNG..... tiếp theo tr. 105

- [9] Viện cây lương thực và cây thực phẩm, “Giống lúa HDT10”. [Online]. Available at: <http://fcri.com.vn/giong-lua-hdt10-pd24378.html>. [Truy cập: 07-tháng 1-2019].
- [10] The Center for Rural communities Research and Development, “Vietnam Rice Cultivation Practices”, Bangkok, Thailand, 2011.
- [11] X. Yan, H. Akiyama, K. Yagi, và H. Akimoto, “Global estimations of the inventory and mitigation potential of methane emissions from rice cultivation conducted using the 2006 Intergovernmental Panel on Climate Change Guidelines”, *Glob. Biogeochem. Cycles*, vol 23, số p.h 2, tháng 6 2009.
- [12] Q. T. Huỳnh và c.s., “Canh tác lúa ít khí thải nhà kính tỉnh An Giang vụ Đông xuân 2010-2011”, *Tạp Chí Khoa Học Trường Đại Học Cần Thơ*, vol 23a, tr 31–41, 2012.

- [13] Cục Bảo vệ thực vật, *Hệ thống thâm canh lúa cải tiến SRI*. 2011.
- [14] “Kỹ thuật canh tác lúa cải tiến (SRI) - Giải pháp mang lại nhiều lợi ích”. [Online]. Available at: <https://sonnptnt.backan.gov.vn/Pages/tin-chuyen-nganh-214/trong-trot-va-bao-ve-thuc-vat-230/ky-thuat-canh-tac-lua-cai-tien-sri-g-c1777d3fc4b11c4b.aspx>. [Truy cập: 22-tháng 2-2019].
- [15] “(PDF) Improving rice production sustainability by reducing water demand and greenhouse gas emissions with biodegradable films”, *ResearchGate*. [Online]. Available at: https://www.researchgate.net/publication/312317723_Improving_rice_production_sustainability_by_reducing_water_demand_and_greenhouse_gas_emissions_with_biodegradable_films. [Truy cập: 22-tháng 2-2019].