

**KHẢO SÁT KHẢ NĂNG HẤP THU CHLOROPHYLL BỞI MnO_2
VÀ ỨNG DỤNG ĐỂ XÁC ĐỊNH DƯ LƯỢNG HÓA CHẤT
BẢO VỆ THỰC VẬT HỌ CARBAMATE CÓ TRONG RAU
BẰNG PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ LỎNG HIỆU NĂNG CAO (HPLC)**

Đến tòa soạn 13 - 3 - 2014

**Lê Ngọc Chung, Nguyễn Đức Thuận
Trần Thị Thi Thơ, Trương Đông Phương,**

Trường Đại học Đà Lạt

Đinh Văn Phúc

Trường Đại học Đồng Nai

SUMMARY

**STUDY ON SORPTION ABILITY OF CHLOROPHYLL BY MnO_2
AND ITS APPLICATION FOR CLEANING-UP PURPOSE TOWARD
DETERMINATION OF CARBAMATE PESTICIDE RESIDUE IN VEGETABLE BY
HIGH-PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY (HPLC)**

Solid phase extraction with MnO_2 sorbent was applied to separate and pre-concentrate carbamate pesticide residue in the vegetable samples. The method are based a simple extraction with CH_2Cl_2 as organic solvent, a purification with solid phase extraction clean-up, and determination of carbamate pesticide residue with high-performance liquid chromatography.

A range of carbamate pesticides (carbaryl, carbofuran, fenobucarb, pirimicarb) was analyzed in the vegetable samples.

1. GIỚI THIỆU

Để xác định dư lượng hóa chất bảo vệ thực vật (HCBVTV) trong rau quả bằng phương pháp sắc ký, thường sử dụng kỹ thuật chiết lỏng-lỏng hoặc kỹ thuật chiết pha rắn với vật liệu hấp thu khác nhau để loại bỏ chlorophyll [1-4]

Bằng kỹ thuật chiết pha rắn, người ta đã

sử dụng MnO_2 làm chất hấp thu để loại chlorophyll khi xác định dư lượng hóa chất bảo vệ thực vật chlor có trong rau quả bằng phương pháp sắc ký khí [5-10]. Trong bài báo này chúng tôi cũng sử dụng MnO_2 làm chất hấp thu, để xác định dư lượng hóa chất BVTV họ carbamate (carbaryl, carbofuran,

fenobucarb, pirimicarb) có trong rau bằng phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC).

2. THỰC NGHIỆM

1. Hóa chất

- MnO_2 của Việt Nam, Na_2SO_4 , NaCl của hãng Merk.

- Dung môi hữu cơ gồm: acetone, acetonitrile, dichloromethane, n-hexane, methanol.

- Chất chuẩn hóa chất bảo vệ thực vật họ carbamate gồm: carbaryl, carbofuran, fenobucarb, pirimicarb của hãng Sigma Aldrich – Germany.

2. Thiết bị

- Hệ thống sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) của Thermo Accela 600 Pump

- Cột sắc ký BDS Hypersil C18(150mm $\times$ 4mm $\times$ 5 μm).

- Pha động metanol/ H_2O

- Tốc độ dòng 1ml/phút

- Thể tích bơm mẫu 20 μl .

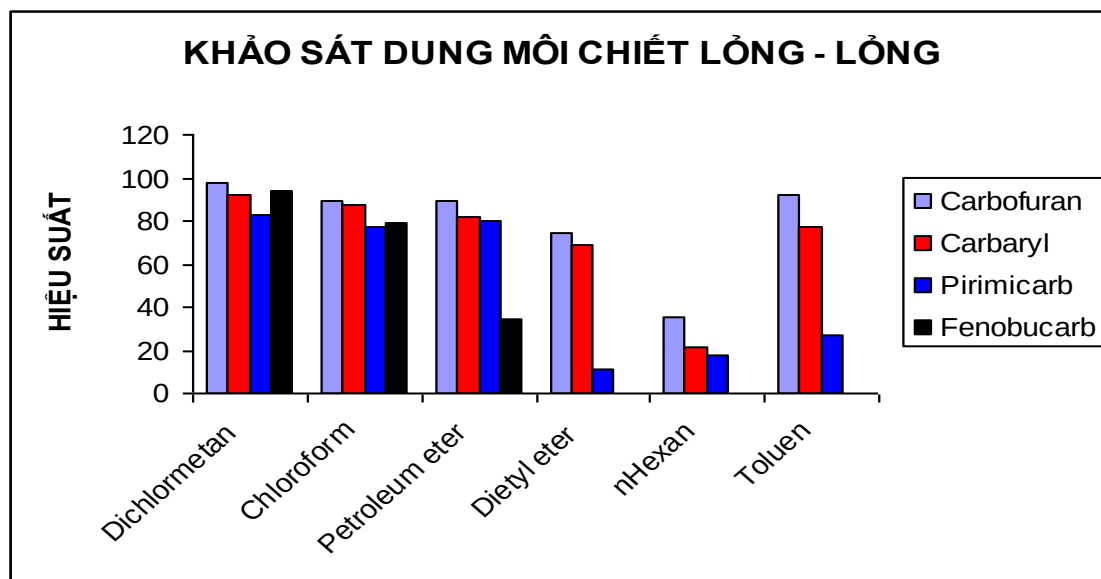
3. KẾT QUẢ VÀ BIỆN LUẬN

Theo kết quả trước đây [5-10], acetone

được dùng làm dung môi để chiết hóa chất bảo vệ thực vật từ rau quả. Trong điều kiện đó chlorophyll cũng được chiết, Chlorophyll cần được loại bỏ trước khi xác định dư lượng hóa chất bảo vệ thực vật bằng phương pháp sắc ký. Để loại bỏ chlorophyll, sử dụng kỹ thuật SPE dùng chất hấp thu MnO_2 (SPE- MnO_2).

Lượng chlorophyll trong thực vật khá lớn, nên để loại bỏ chlorophyll, trước tiên thực hiện chiết lỏng-lỏng với dung môi thích hợp, rồi mới thực hiện chiết pha rắn SPE với chất hấp thu MnO_2 . Hình 1 cho thấy khi sử dụng dung môi dichloromethane cho kết quả chiết các hoạt chất carbamate (carbaryl, carbofuran, fenobucarb, pirimicarb) tốt hơn so với các dung môi khác (chloroform, diethylether, n-hexane, petroleum ether, toluene).

Các hoạt chất carbamate hoàn toàn không được chiết bởi dung môi acetone và acetonitrile.



Hình 1. Khả năng chiết các hoạt chất carbamate từ dịch lọc bởi các loại dung môi (chloroform, petroleum ether, diethylether, n-hexane, toluene, acetone và acetonitrile).

Dịch chiết thu được khi chiết lỏng-lỏng bởi dung môi dichloromethane được làm khô bằng dòng khí nitơ, sau đó hòa tan phần khô cũng bằng 5ml dung môi dichloromethane rồi cho qua cột SPE-MnO₂ đã được hoạt hóa bằng dung môi n-hexane để tách loại chlorophyll.

Kết quả từ hình 2 cho thấy các hoạt chất carbamate (carbaryl, carbofuran, fenobucarb, pirimicarb) được tách khỏi chlorophyll bởi cột tách SPE-MnO₂. Ở đây hiệu suất rửa giải các hoạt chất carbamate vào khoảng 86-100% khi sử dụng các dung môi rửa giải là acetone, acetonitrile, chloroform, dichloromethane, ethylacetate. Các dung môi diethylether, n-hexane, petroleum ether, toluene cho hiệu suất rửa giải thấp

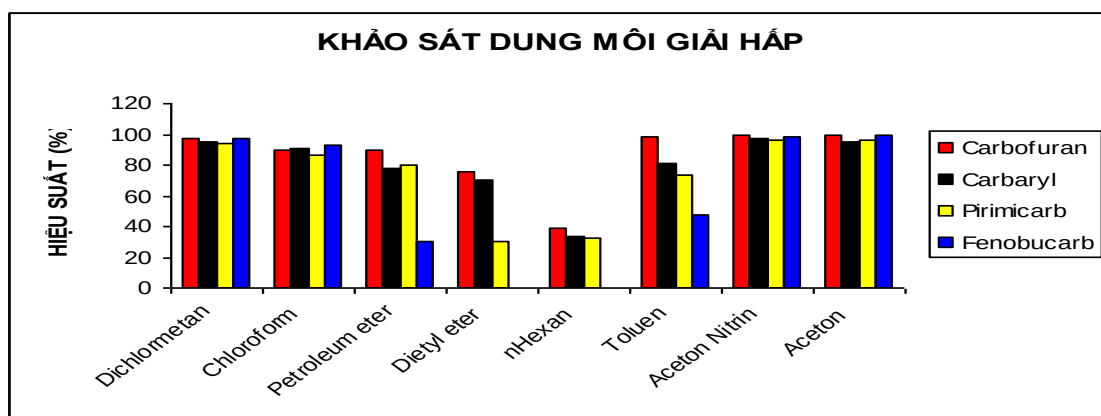
hoặc chỉ rửa giải 1-2 hoạt chất trong số 4 hoạt chất khảo sát.

Trong quá trình khảo sát rửa giải nhận thấy rằng:

- Sử dụng dung môi dichloromethane phù hợp cho việc rửa giải các hoạt chất carbaryl, carbofuran, fenobucarb, pirimicarb ra khỏi cột SPE-MnO₂ và loại bỏ hầu như hoàn toàn tạp chất chlorophyll.

- Với dung môi acetone hay acetonitrile, tuy hiệu suất rửa giải khá tốt (hiệu suất rửa giải trên 94%), song không thể loại bỏ sạch tạp chất chlorophyll.

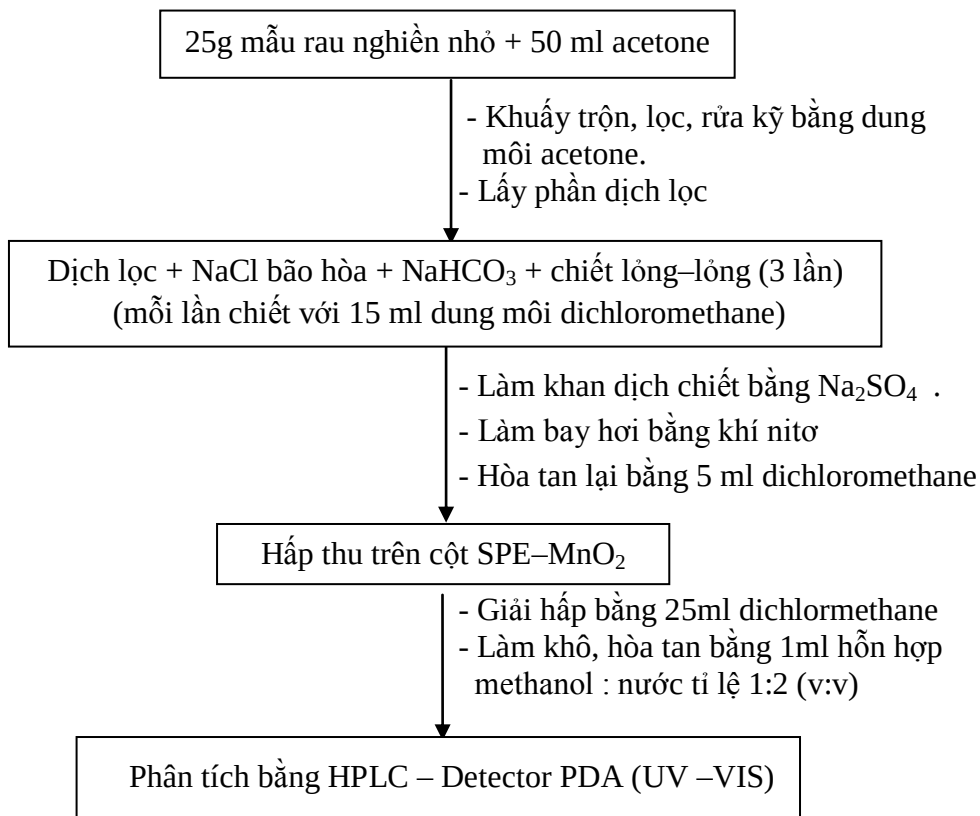
Do vậy, dichloromethane được xem là dung môi rửa giải phù hợp cho nghiên cứu này.



Hình 2. Khả năng rửa giải các hoạt chất carbamate từ cột SPE-MnO₂.

Từ các kết quả khảo sát ở trên, quy trình phân tích xác định dư lượng hóa chất bảo vệ thực vật họ carbamate (carbaryl,

carbofuran, fenobucarb, pirimicarb) bằng phương pháp HPLC - detector PDA (UV-VIS) được xác lập như sau:



Chúng tôi đã tiến hành xác định dư lượng carbaryl, carbofuran, fenobucarb, pirimicarb trong các loại mẫu rau quả như bắp sù, “bí ngòi”, cải thảo, cải xanh, “cô-rôn”, ớt, hành lá, tần ô, được lấy tại 4 khu vực trồng rau ở Đà Lạt là phường 6, phường 7, Măng Lin, Đất Mới cho thấy nhiều mẫu có chứa dư lượng của 04 loại HCBVTV trên. Trong đó:

- Hàm lượng carbaryl được phát hiện trong 55/79 mẫu khảo sát. Hàm lượng carbaryl được phát hiện trong “bí ngòi” từ 0,007 – 0,052 ppm; trong cải thảo từ 0,081 - 0,307 ppm; trong cải xanh từ 0,084 – 0,287 ppm; trong “cô-rôn” từ 0,040 – 0,371 ppm; trong hành lá từ 0,028 - 0,188 ppm; trong ớt từ 0,006 – 0,037 ppm; trong sù 0,026 – 0,571 ppm; trong

mẫu tần ô từ 0,050 – 0,287 ppm. Không có mẫu nào có dư lượng vượt ra ngoài tiêu chuẩn. Các mẫu rau phát hiện có carbaryl chiếm tỉ lệ 69,6% là tỉ lệ cao nhất so với 3 hoạt chất carbamate còn lại, trong đó các loại rau “cô-rôn”, sù, cải thảo thường xuất hiện hoạt chất carbaryl.

- Hàm lượng carbofuran được phát hiện trong 45/79 mẫu khảo sát, trong đó có 16/45 mẫu có dư lượng carbofuran vượt ra ngoài tiêu chuẩn an toàn. Hàm lượng carbofuran được phát hiện trong “bí ngòi” từ 0,011 – 0,114 ppm; trong cải thảo từ 0,034 - 0,074 ppm; trong cải xanh từ 0,019 – 0,067 ppm; trong hành lá từ 0,016 - 0,159 ppm; trong “cô-rôn” từ 0,032 – 0,186 ppm; trong ớt từ 0,016 –

0,078 ppm; trong sù 0,012 – 0,809 ppm; trong tần ô từ 0,128 – 0,240 ppm.

- Hàm lượng fenobucarb được phát hiện trong 13/79 mẫu khảo sát, trong đó có 09/13 mẫu khảo sát có dư lượng fenobucarb vượt ra ngoài giới hạn cho phép. Hàm lượng fenobucarb được phát hiện trong “bí ngòi” từ 0,051 – 0,139 ppm; trong ớt 0,106 – 0,743 ppm, trong tần ô từ 1,539 – 6,846 ppm. Không phát hiện hàm lượng fenobucarb trong cải thảo, hành lá, bắp sù, cải xanh.

- Hàm lượng pirimicarb được phát hiện trong 20/79 mẫu khảo sát. Hàm lượng pirimicarb được phát hiện trong 1 mẫu cải thảo và hành lá từ 0,007 - 0,012ppm; trong “bí ngòi” từ 0,007 – 0,016 ppm; trong ớt từ 0,009 – 0,011 ppm; trong tần ô từ 0,011 – 0,123 ppm. Không phát hiện hàm lượng pirimicarb trong mẫu bắp sù, cải xanh được khảo sát. Không có mẫu nào có dư lượng pirimicarb vượt ra ngoài tiêu chuẩn cho phép.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. James S. Fritz. *Analytical solid-phase extraction*. John Wiley and Sons, Inc. (1999).
2. C.M. Torres, Y. Pico, J. Manes. Determination of pesticide residues in fruit and vegetables. Review. *Journal of Chromatography A*.754, 301 – 331(1996).
3. Irani Mukherjee, Madhuban Gopal. Chromatographic techniques in the analysis of organochlorine pesticides. Review. *Journal of chromatography A*. 754, 33-42(1996).
4. Jozef Tekel, Stefan Hatrik. Pesticide residue analyses in plant material by chromatography methods: clean-up procedures and selective detectors. Review. *Journal of Chromatography A*.754, 397-410(1996).
5. Lê Ngọc Chung, Võ Mạnh Tiến, Quản Hành Quân. Khảo sát khả năng hấp thu chlorophyll và carotene bởi các oxide CaO, MgO, Al₂O₃, SiO₂, MnO₂, CuO, ZnO, Fe₂O₃, Cr₂O₃, TiO₂. Ứng dụng để xác định dư lượng hóa chất bảo vệ thực vật trong rau quả bằng phương pháp sắc ký khí. *Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, Tập 15, Số 4, trang 92 – 95 (2010).
6. Lê Ngọc Chung, Trần Thị Vân Anh, Võ Anh Khuê, Quản Hành Quân. Khảo sát khả năng ứng dụng chất hấp thu MnO₂ cho phân tích sắc ký. *Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, Tập 15, Số 4, trang 88 – 92 (2010).
7. Le Ngoc Chung, Trinh Thi My Diem, Quan Hanh Quan, Nguyen Ngoc Tuan. Study on sorption ability of chlorophyll and carotene by MnO₂ and its application for cleaning- up purpose toward determination of organochlorinated pesticide residue in vegetable by GC-ECD. Conference proceeding. The international conference on analytical sciences and life science. *The 2nd analytica Vietnam conference 2011*. Ho Chi Minh City, April 7-8. Page 198-201 (2011).
(xem tiếp tr.45)