

# NGHIÊN CỨU PHÂN HỦY DIMETHOATE TRONG NƯỚC KHI KHÔNG CÓ TÁC DỤNG CỦA ÁNH SÁNG VÀ DO TÁC ĐỘNG CỦA TIA UV

Võ Phạm Phương Trang

Trường Đại học Công nghiệp Thực phẩm TP. Hồ Chí Minh

Ngày gửi bài: 02/5/2016

Ngày chấp nhận đăng: 09/6/2016

## TÓM TẮT

Nghiên cứu này trình bày các kết quả phân hủy Dimethoate trong nước khi không có tác dụng của ánh sáng và do tác động của tia UV. Các điều kiện khảo sát gồm: thay đổi thời gian chiếu mẫu và vùng nồng độ ban đầu của dung dịch dimethoate, ảnh hưởng của pH dung dịch ban đầu, ảnh hưởng của đệm phosphate, ảnh hưởng của NaCl, ảnh hưởng của  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , ảnh hưởng của nitrate. Kết quả thu được cho thấy hiệu suất của quá trình phân hủy dimethoate bằng tia UV cao khi tăng thời gian chiếu. Đây là các kết quả khả quan và có thể áp dụng phương pháp chiếu tia UV để phân hủy Dimethoate cũng như các hợp chất hữu cơ chứa phospho khó phân hủy.

**Từ khóa:** thuốc bảo vệ thực vật, dimethoate, phân hủy, tia UV.

## ABSTRACT

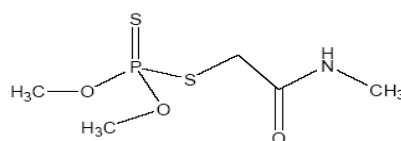
This paper presents our preliminary results of dimethoate degradation in water in the dark and by UV-irradiations. Effects of different components in water such as pH value, aqueous media, phosphate, NaCl,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , nitrate... onto dimethoate degradation has been studied. Under the conditions investigated, Dimethoate degradation yields increased with increasing irradiation time. The results obtained are useful for environment risk assessment of Dimethoate - and other organophosphorous chemicals application, which could be extended to environment risk assessment of organochlorines.

**Keywords:** pesticides, dimethoate, degradation, UV irradiation.

## 1. GIỚI THIỆU CHUNG

Việt Nam là một quốc gia có nền sản xuất nông nghiệp lâu đời, là một trong những quốc gia có số lượng gạo xuất khẩu lớn nhất nhì trên thế giới. Bên cạnh những thành tựu đạt được, hiện vẫn còn tồn tại và phát sinh một số vấn đề về an toàn thực phẩm và ô nhiễm môi trường do quá trình sử dụng bừa bãi thuốc bảo vệ thực vật, đặc biệt là các chất thuộc họ lân hữu cơ. Khi được thải ra môi trường, thuốc bảo vệ thực vật có thể bị phân hủy, hay suy giảm tính độc bởi tác động của ánh sáng mặt trời, nước, các chất hóa học khác, hoặc vi sinh vật như là vi khuẩn. Quá trình phân hủy này thường tạo ra những chất ít độc hại nhưng trong vài trường hợp thì lại tạo nên các chất độc hại hơn. Trong trường hợp khác thì thuốc BVTV sẽ không bị phân hủy nghĩa là nó sẽ tồn tại trong môi trường trong một thời gian dài và gây hại tiềm tàng.

Dimethoate là thuốc bảo vệ thực vật thuộc nhóm lân hữu cơ, có tên gọi theo danh pháp quốc tế là O,O-dimethyl S-methylcarbamoylmethyl – phosphorodithioate, số CAS: 60-51-5. Công thức hoá học là  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{NO}_3\text{PS}_2$ , phân tử lượng: 229,2, công thức cấu tạo được thể hiện như trên hình 1.



Hình 1. Công thức cấu tạo Dimethoate

Dimethoate tương đối bền trong môi trường acid và trung tính ( $\text{pH} = 2 - 7$ ), thủy phân nhanh trong môi trường kiềm, ăn mòn Fe.

Dimethoate bị oxi hoá thành O,O-dimethyl-phosphorothioate và hydro hóa thành O,O-dimethyl-phosphorodithioate, - phosphorothioate, -phosphat. Sự oxi hoá dimethoate tạo nên hợp chất omethoate, một chất độc và là chất ức chế enzyme cholinesterase mạnh.

Mục đích của quá trình nghiên cứu này nhằm xác định hiệu suất phân hủy dimethoate trong nước khi không có tác dụng của ánh sáng và do tác động của tia UV. Nghiên cứu này cũng khảo sát ảnh hưởng của một số yếu tố đến hiệu suất phân hủy dimethoate do tác động của tia UV như: pH dung dịch ban đầu, ảnh hưởng của đệm phosphate, ảnh hưởng của NaCl, ảnh hưởng của  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , ảnh hưởng của nitrate.

## 2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### 2.1. Hóa chất

Dimethoate  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{NO}_3\text{PS}_2$  (Bayer, độ tinh khiết  $> 98\%$ ), Acetonitrile  $\text{CH}_3\text{CN}$  (hạng thuốc thử cho HPLC, Packer, Mỹ), Acid Clohydric 36%, HCl (Trung Quốc), Acid sunfuric 98%,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Trung Quốc), Acid acetic 98%,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (Merck), Natri hydroxyt rắn NaOH (Trung Quốc), Natri Clorua NaCl (Trung Quốc), Magie clorua  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Trung Quốc), Canxi clorua  $\text{CaCl}_2$  (Trung Quốc), Natri hydro phosphat,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (Trung Quốc), Kali dihydro phosphate  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (Trung Quốc), Natri nitrate  $\text{NaNO}_3$  (Trung Quốc), Nước cất, Dung dịch đệm phosphate 0.067M  $\text{pH} = 5$ , Dung dịch đệm phosphate 0.067M  $\text{pH} = 6$ , Dung dịch đệm phosphate 0.067M  $\text{pH} = 7$ .

### 2.2. Dụng cụ và thiết bị

Máy sắc kí lỏng cao áp (HPLC) của hãng Shimadzu, Nhật Bản dùng đầu dò UV-VIS SPD-6AV, bơm LC-10AS, máy ghi Chromatopac CR 6A, cột đảo pha C18 của Phenomnax (USA), Gemini  $5\mu\text{m} - 110\text{A}0$ ,  $250 \times 4.6\text{mm}$ , tốc độ dòng 1ml/phút, chế độ phân tích Dimethoate bằng HPLC với bước sóng đo 204nm, thể tích mẫu bơm  $20\mu\text{l}$ , áp suất 88-90 kgf/cm<sup>2</sup>, pha động: acetonitril: nước = 55:45 (theo thể tích), đặt lưu lượng pha động 1ml/phút; giấy lọc Whatman No. 41; màng lọc  $0.2\mu\text{m}$ .

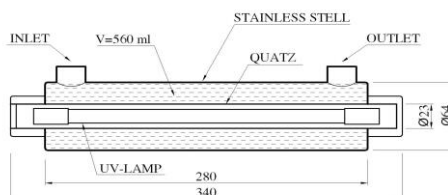
Cân phân tích 4 số lẻ OHAUS, Mỹ.

Máy đo pH TOKO TPX-90, Nhật Bản.

Máy siêu âm Ultrasonic Transonic T660/H, Germany.

Máy đo độ hấp thu UV-VIS: hiệu DR 5000 Spectrophotometer (HACH): Vùng bước sóng: 190-1100nm, tốc độ quét: 900nm/phút, bước nhảy 1 nm.

Đèn UVC (Acquashell) 14W, thể tích mẫu 560 ml, liều chiếu  $30\,000\ \mu\text{Ws}/\text{cm}^2$ .



**Hình 2. Mô hình đèn UVC**

### 2.3. Quy trình thí nghiệm

#### 2.3.1. Nghiên cứu thời gian phân hủy Dimethoate khi không có tác dụng của ánh sáng

Để khảo sát quá trình phân hủy khi không có tác dụng ánh sáng, mẫu dung dịch chứa dimethoate với nồng độ khác nhau (từ 5 – 20 ppm) được pha và lưu trữ ở nhiệt độ bình thường trong bóng tối. Sau những khoảng thời gian xác định, mẫu được đem đi phân tích bằng HPLC với mẫu đối chứng là mẫu cùng nồng độ dimethoate nhưng mới pha từ dung dịch gốc (500 ppm). Để cho việc so sánh nồng độ thông qua diện tích peak giữa mẫu đối chứng và mẫu đã lưu trong tối được chính xác, dung dịch gốc 500 ppm được lưu trữ trong tủ lạnh ở nhiệt độ 0 - 4°C trong thời gian không quá 4 ngày nhằm tránh sự phân hủy tối thiểu đến mức có thể của dung dịch gốc.

#### 2.3.2. Khảo sát hiệu suất phân hủy dimethoate trong nước do tác động của tia UV

Các thí nghiệm khảo sát hiệu suất phân hủy dimethoate dưới tác động của tia UV được tiến hành trong đèn UVC (Acquashell) 14W, thể tích mẫu 560 ml, liều chiếu 30 000  $\mu\text{Ws}/\text{cm}^2$  với thời gian chiếu là 5 phút đến 4 giờ, nồng độ dimethoate được phân tích bằng máy HPLC như mô tả trên.

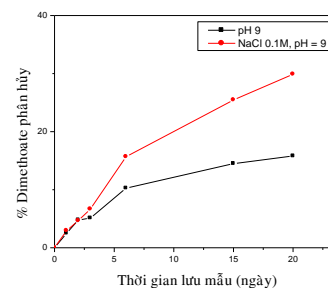
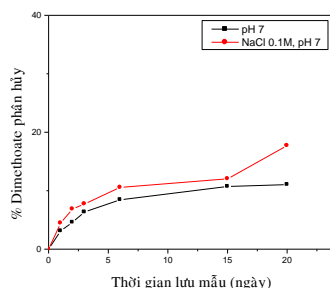
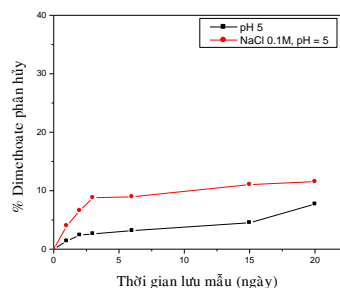
## 3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

### 3.1. Kết quả nghiên cứu thời gian phân hủy Dimethoate khi không có tác dụng của ánh sáng

Kết quả phân tích hàm lượng Dimethoate sau những khoảng thời gian lưu mẫu khác nhau được thể hiện trên hình 3.

Khi lưu mẫu dung dịch Dimethoate trong môi trường nước và  $\text{Cl}^-$  dưới điều kiện không tiếp xúc với ánh sáng thì Dimethoate phân hủy rất chậm, cụ thể là sau 20 ngày lưu mẫu, Dimethoate trong nước và trong môi trường  $\text{Cl}^-$  phân hủy từ 11 đến 30% (nồng độ đầu 20 ppm). Khi gia tăng pH thì sự phân hủy của Dimethoate càng diễn ra nhanh hơn. Điều này cho thấy mức độ kém bền vững của dimethoate trong môi trường kiềm. Sự có mặt của  $\text{Cl}^-$  và  $\text{Na}^+$  (đưa vào ở dạng NaCl) có ảnh hưởng mạnh lên quá trình phân hủy của dimethoate, nhất là trong môi trường kiềm.

Qua kết quả nghiên cứu này, có thể thấy rằng, tuy thời gian lưu mẫu kéo dài (20 ngày) nhưng kết quả phân tích cho thấy Dimethoate vẫn không có khả năng tự phân hủy hoàn toàn khi không có mặt ánh sáng (cao nhất là 30%). Do đó quá trình phân hủy Dimethoate bằng tia UV sẽ được nghiên cứu ứng dụng để phân hủy triệt để dimethoate.



(a) Môi trường pH 5

(b) Môi trường pH 7

(c) Môi trường pH 9

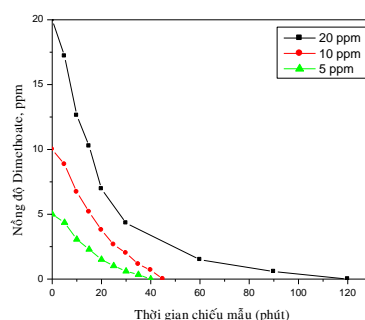
**Hình 3. Thời gian phân hủy dung dịch Dimethoate khi không có tác dụng của ánh sáng**

### 3.2. Nghiên cứu sự phân hủy Dimethoate dưới tác động của tia UV

#### 3.2.1. Ảnh hưởng của thời gian chiếu mẫu và vùng nồng độ Dimethoate ban đầu

Sự phân hủy các mẫu dung dịch dimethoate với các nồng độ đầu khác nhau khi chiếu tia UV được thể hiện trong hình 4.

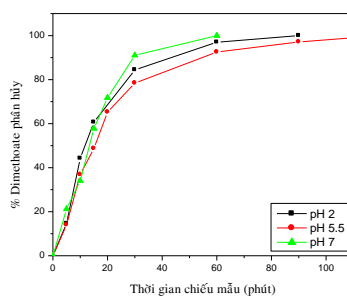
Hiệu suất phân hủy Dimethoate dưới tác động của tia UV rất cao. Đối với mẫu có nồng độ ban đầu 5 ppm, sau 40 phút chiếu tia UV thì Dimethoate phân hủy hoàn toàn. Thời gian phân hủy Dimethoate phụ thuộc vào nồng độ ban đầu của Dimethoate, khi tăng nồng độ thì thời gian phân hủy dài hơn. Đối với mẫu có nồng độ Dimethoate ban đầu 20 ppm thì thời gian phân hủy Dimethoate kéo dài đến 120 phút.



**Hình 4. Ảnh hưởng của thời gian chiếu mẫu và vùng nồng độ Dimethoate ban đầu**

#### 3.2.2. Khảo sát ảnh hưởng của pH dung dịch

Khi pH của dung dịch Dimethoate ban đầu thay đổi, hiệu suất phân hủy của Dimethoate được trình bày trong hình 5.

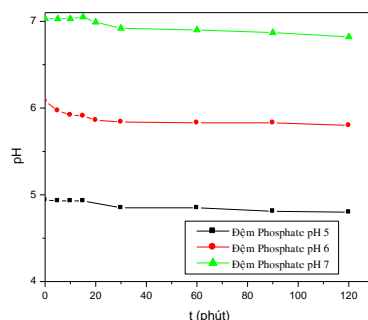


**Hình 5. Hiệu suất phân hủy của Dimethoate trong nước tại các pH khác nhau**

Với hàm lượng ban đầu 20 ppm, sự phân hủy Dimethoate trong môi trường acid và trung tính gần như hoàn toàn sau 120 phút. Khi thay đổi pH của dung dịch Dimethoate trước khi chiếu UV, lượng Dimethoate trong môi trường trung tính giảm nhanh hơn so với dung dịch có pH 2. Kết quả có thể được giải thích do trong môi trường trung tính, ngoài tác động của tia cực tím, Dimethoate còn bị thủy phân; do đó độ phân hủy nhiều hơn.

### 3.2.3. Ảnh hưởng của đệm Phosphate

Sự thay đổi pH của dung dịch Dimethoate 20 ppm trong đệm Phosphate trong thời gian chiếu mẫu được trình bày trong hình 6.



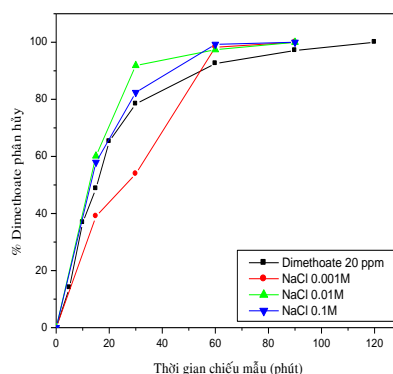
**Hình 6. Sự thay đổi pH của dung dịch Dimethoate 20 ppm trong đệm Phosphate**

Khi sử dụng đệm Phosphate, pH của dung dịch trước và sau khi xử lý UV gần như không thay đổi trong suốt quá trình. Nguyên nhân của sự không thay đổi pH này là do Dimethoate được pha trong đệm phosphate, đệm có tác dụng ổn định pH trong suốt quá trình chiếu mẫu.

### 3.2.4. Khảo sát ảnh hưởng của các thành phần khác trong mẫu

#### ➤ Khảo sát ảnh hưởng của NaCl

Hiệu suất phân hủy của Dimethoate 20 ppm trong dung dịch NaCl dưới tác động của tia UV được trình bày trong hình 7.



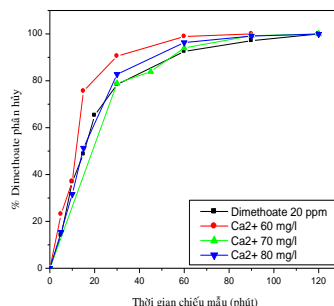
**Hình 7. Hiệu suất phân hủy của Dimethoate 20 ppm trong dung dịch NaCl**

Trong 30 phút đầu chiếu tia UV, Dimethoate phân hủy khá nhanh. Khi có mặt NaCl, hiệu suất phân hủy cao hơn một ít so với trong môi trường nước. Với nồng độ Dimethoate đầu không đổi bằng 20 ppm, sự phân hủy Dimethoate nhanh nhất khi nồng độ NaCl trong mẫu là 0.1M.

### ➤ Khảo sát ảnh hưởng của $\text{Ca}^{2+}$

Ảnh hưởng của  $\text{Ca}^{2+}$  đến quá trình phân hủy Dimethoate 20 ppm bằng tia cực tím được trình bày trong hình 8.

Khi chiếu tia cực tím phân hủy Dimethoate với sự hiện diện của  $\text{Ca}^{2+}$ , Dimethoate phân hủy nhanh hơn. Tuy nhiên, nồng độ  $\text{Ca}^{2+}$  càng cao thì gây bất lợi về mặt hiệu suất và thời gian cho quá trình phân hủy.



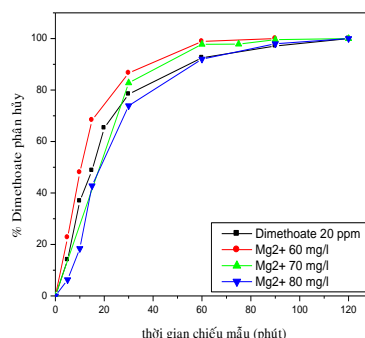
**Hình 8. Ảnh hưởng của  $\text{Ca}^{2+}$  đến quá trình phân hủy Dimethoate 20 ppm bằng tia UV**

Khi chiếu tia cực tím phân hủy Dimethoate với sự hiện diện của  $\text{Ca}^{2+}$ , Dimethoate phân hủy nhanh hơn. Tuy nhiên, nồng độ  $\text{Ca}^{2+}$  càng cao thì gây bất lợi về mặt hiệu suất và thời gian cho quá trình phân hủy.

### ➤ Khảo sát ảnh hưởng của $\text{Mg}^{2+}$

Ảnh hưởng của ion  $\text{Mg}^{2+}$  đến quá trình phân hủy Dimethoate 20 ppm bằng tia UV được thể hiện trong hình 9.

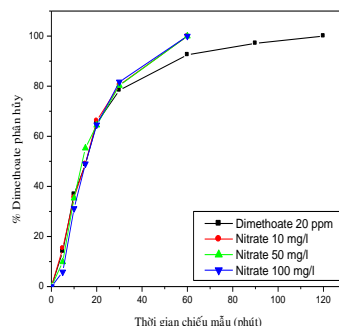
Khi chiếu tia cực tím phân hủy Dimethoate với sự hiện diện của  $\text{Mg}^{2+}$ , Dimethoate phân hủy nhanh hơn và hiệu suất phân hủy tăng khi tăng nồng độ  $\text{Mg}^{2+}$ .



**Hình 9. Ảnh hưởng của  $\text{Mg}^{2+}$  đến quá trình phân hủy Dimethoate 20ppm bằng tia UV**

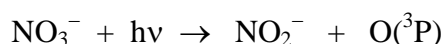
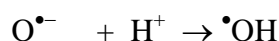
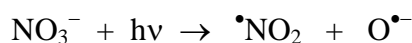
### ➤ Khảo sát ảnh hưởng của Nitrate

Kết quả khảo sát ảnh hưởng nitrate đến quá trình phân hủy Dimethoate 20 ppm được trình bày trong hình 10.



**Hình 10. Ảnh hưởng của Nitrate đến quá trình phân hủy Dimethoate 20ppm bằng tia UV**

Khi có mặt nitrate, quá trình phân hủy Dimethoate xảy ra nhanh hơn, Dimethoate phân hủy gần như hoàn toàn sau 60 phút chiếu tia UV. Khi nồng độ nitrate trong dung dịch càng cao thì sự phân hủy Dimethoate dưới tác động tia UV xảy ra nhanh hơn. Đó là do Nitrate hấp thụ tại bước sóng 220nm, 302nm và 340 nm, trong đó hấp thụ mạnh nhất tại bước sóng 220 và 340 nm, sẽ tạo các sản phẩm có tính oxy hóa, và các sản phẩm này sẽ thúc đẩy quá trình phân hủy Dimethoate. Các phương trình phản ứng tạo gốc tự do xảy ra như sau:



Tuy sự có mặt ion  $\text{NO}_3^-$  trong dung dịch thúc đẩy quá trình phân hủy Dimethoate nhưng cần hạn chế sự có mặt của ion này vì sẽ tạo sản phẩm phân hủy là Nitrit.

### 3.2.5. Bàn luận về sự ảnh hưởng của các yếu tố thành phần

Từ các kết quả khảo sát trong các phần trên, chúng ta có thể phân chia các yếu tố vô cơ ảnh hưởng lên quá trình phân hủy thành hai nhóm:

- Nhóm 1: Gồm  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ . Chúng thường có tác dụng làm tăng tốc độ quá trình phân hủy dimethoate khi chiếu UV. Tuy nhiên, vai trò của chúng thường là không rõ ràng. Khi đưa vào với một lượng thích hợp, chúng thường gia tăng sự phân hủy nhưng khi tiếp tục cho thêm nữa thì tốc độ phân hủy lại gia tăng không đáng kể hoặc giảm đi. Các chất thuộc nhóm 1 thường ít làm gia tăng đáng kể tốc độ quá trình phân hủy. Ảnh hưởng của chúng thường là do lực ion gây ra bởi các cation và anion mà chúng sẽ làm gia tăng đáng kể sự ngưng tụ của các sản phẩm phân hủy hay chính dimethoate. Khi ở nồng độ cao, chúng thường gây ra hiện tượng muối kết, làm kết tủa một số hợp chất hữu cơ và hóa nhựa các hợp chất có khả năng polymer hóa.
- Nhóm 2: Gồm  $\text{NO}_3^-$ .  $\text{NO}_3^-$  đóng vai trò một chất tạo gốc tự do khi chúng tự quang phân bởi tia UV nên dẫn đến hình thành các gốc tự do nitơ oxyt. Đặc điểm nổi bật của nhóm này là sự phân hủy tăng khi tăng lượng đưa vào nhưng khi đạt đến một giá trị xác định thì tốc độ phân hủy gần như không đổi.

## 4. KẾT LUẬN

Sự phân hủy dimethoate không những chịu ảnh hưởng bởi các yếu tố như nồng độ đầu, pH, thời gian chiếu UV, cường độ chiếu mà còn phụ thuộc vào sự có mặt của các yếu tố vi

lượng trong nước. Các thành phần như  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$   $\text{Cl}^-$ , là các thành phần thường xuyên có mặt trong nước mặt và nước ngầm còn các thành phần  $\text{NO}_3^-$  là thành phần vi lượng thường có mặt do sự phân hủy các hợp chất nitơ trong tự nhiên. Nhìn chung, các thành phần này thường có lợi cho quá trình xử lý dimethoate bằng UV. Điều này cho thấy triển vọng khả năng sử dụng kỹ thuật chiếu UV (vốn rẻ tiền và thông dụng) cho mục đích xử lý các thuốc bảo vệ thực vật như dimethoate trong nước ngầm, nước mặt hay nước đồng ruộng bị ô nhiễm thuốc bảo vệ thực vật.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Dang Quang Hung, (2007), *Monitoring of organochlorine in surface water in Hanoi and detoxification of organochlorine and organophosphorous pesticide in water by applying novel method using ultraviolet irradiation air inoisation and solar photocatalysis*, Hanoi, Vietnam, Bremen.
- [2]. William J. Cooper, Randy D. Curry, Kenvin E. O'Shea, (1998), *Environmental Applications of ionizing radiation*, A Wiley-Interscience Puplication, John Wiley & Sons, Inc.
- [3]. Châu Văn Tạo, (2006), *Liều lượng bức xạ ion hóa*, NXB Đại học Quốc gia TP. HCM.
- [4]. GS.TSKH Trần Mạnh Trí, TS. Trần Mạnh Trung, (2005), *Các quá trình oxy hóa nâng cao trong xử lý nước và nước thải – Cơ sở khoa học và ứng dụng*, NXB Khoa Học và Kỹ Thuật.
- [5]. Các tác giả, (2005), *Giáo trình thí nghiệm phân tích thực phẩm – Phần 2*, Trường ĐH Bách Khoa TP. Hồ Chí Minh, NXB Đại học Quốc gia TP. HCM.
- [6]. Nguyễn Thị Thu Vân, (2004), *Phân tích định lượng*, Nhà xuất bản Đại Học Quốc Gia TP.HCM.
- [7]. Trần Quốc Sơn, (1997), *Cơ sở lý thuyết Hóa Hữu Cơ*, Nhà Xuất Bản Giáo Dục.
- [8]. Pierre Boule, Detlet W. Bahnemann, Peter K. J. Robertson, (2005), *The Handbook of Environmental Chemistry Part II*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Publish online.
- [9]. [www.linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1350417707001915](http://www.linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1350417707001915)
- [10]. Cục Bảo vệ thực vật TP.HCM