

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ: MRG6180024

ชื่อโครงการ: การสังเคราะห์ วิเคราะห์คุณสมบัติ และประยุกต์ใช้ deep eutectic solvent สำหรับการเตรียมตัวอย่างและวิเคราะห์สารกำจัดศัตรูพืชกลุ่มนีโอนิโคตินอยด์ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลว

ชื่อนักวิจัย: ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.จิตรลดา วิชาพง มหาวิทยาลัยมหาสารคาม
ศาสตราจารย์ ดร.ศุภลักษณ์ ศรีจารนัย มหาวิทยาลัยขอนแก่น

อีเมล: jitlada.v@msu.ac.th

ระยะเวลาโครงการ: 2 ปี (2 พฤษภาคม 2561 ถึง 1 พฤษภาคม 2563)

ได้ศึกษาและพัฒนาวิธีการสกัด 2 ระบบคือแบบ β -cyclodextrin assisted liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic droplets method และแบบ Cloud-point extraction coupled to in-situ metathesis reaction of deep eutectic solvents โดยใช้สารละลายดีพยูเทคติก (DES) ที่สังเคราะห์ได้สำหรับการเพิ่มความเข้มข้นของสารกำจัดศัตรูพืชกลุ่มนีโอนิโคตินอยด์ ก่อนการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง

ศึกษาและพัฒนาวิธีการสกัดแบบ β -cyclodextrin assisted liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic droplets method โดยใช้ β -cyclodextrin เป็นตัวทำละลายประสานสำหรับการเพิ่มความเข้มข้นของสารกำจัดศัตรูพืชกลุ่มนีโอนิโคตินอยด์ ก่อนการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง โดยได้ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพการสกัด โดยวิธีที่พัฒนาขึ้น เช่น ชนิดและปริมาณของ β -cyclodextrin ปริมาณของเกลือ พิเอช วิธีการเขย่า และเวลาในการเขย่า ประยุกต์วิธีการสกัดที่พัฒนาได้สำหรับการสกัดและเพิ่มความเข้มข้นสารกำจัดศัตรูพืชกลุ่มนีโอนิโคตินอยด์ในตัวอย่างน้ำผิวดิน ผลไม้และผัก และวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง สภาวะที่เหมาะสมของการสกัดคือ Na_2CO_3 3.0 g, β -CD, ปั่นเหวี่ยงที่ 1500 รอบต่อนาที เป็นเวลา 7 นาที ตัวทำละลายสกัดคือ 1-octanol, vortexing เป็นเวลา 30 s, ปั่นเหวี่ยงที่ 1500 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 min เพื่อให้เกิดการแยกที่สมบูรณ์

พัฒนาวิธีการสกัดแบบ Cloud-point extraction coupled to in-situ metathesis reaction of deep eutectic solvents โดยใช้ สารละลายดีพยูเทคติก (DES) ที่สังเคราะห์ได้สำหรับการเพิ่มความเข้มข้นของสารกำจัดศัตรูพืชกลุ่มนีโอนิโคตินอยด์ ก่อนการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง สารละลายดีพยูเทคติกสังเคราะห์จากคลอรินคลอไรด์และฟีนอลด้วยกระบวนการ in-situ metathesis โดยใช้ Ultrasonic energy เป็นตัวช่วยในการเร่งให้เกิดการถ่ายโอนมวล ซึ่งในปัจจุบันตัว

ทำละลายชนิดนี้เรียกได้ว่าเป็น “green solvent” เนื่องจาก low volatility, good thermal stability, high conductivity และ tunable miscibility สารละลายดีพยูเทคติกเป็นตัวทำละลายที่ปลอดภัย ราคาถูก สามารถนำไปใช้ใหม่ได้ และยังสามารถย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติอีกด้วย สารละลายดีพยูเทคติกเกิดจากการรวมกันของ quaternary ammonium salt (usually chlorine chloride (ChCl)) ซึ่งเป็น hydrogen bond acceptor (HBA) และ urea, organic acids, alcohols, amines, and amides ซึ่งเป็น hydrogen bond donor (HBD) ซึ่ง eutectic mixture เตรียมโดยการผสมสารทั้งสองที่อุณหภูมิเหมาะสมเพื่อให้สารผสมเข้ากันดี โดยศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพการสกัดคือชนิดและปริมาณของเกลือ ชนิดและความเข้มข้นของ hydrogen bond donors (HBDs) ความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิว เวลาในการ vortex เวลาและอุณหภูมิในการ ultrasound และเวลาในการปั่นเหวี่ยง จากนั้นวิเคราะห์สารทั้ง 4 ตัวด้วยคอลัมน์ Chromolith® HighResolution RP-18 endcapped column โดยใช้เฟสเคลื่อนที่คือ 26% (v/v) ของอะซิโตนไตริลที่อัตราการไหล 1.0 มิลลิลิตรต่อนาที และตรวจวัดที่ความยาวคลื่น 254 นาโนเมตร ซึ่งกระบวนการสกัดที่เลือกใช้ในงานวิจัยนี้คือการสกัดแบบ in situ two-phase extraction ซึ่งเป็นการ combination of growth และ product formation สำหรับกระบวนการสกัดพร้อมกัน ซึ่งมีรายงานการใช้วิธีการสกัดแบบ in situ extraction สำหรับ ionic liquid เท่านั้น แต่ยังไม่มียารายงานการสกัดแบบ in situ extraction สำหรับตัวทำละลาย Deep eutectic solvent สภาวะที่เหมาะสมของการสกัดคือ 0.5 g Na₂SO₄, 500 µL TX-114, vortex time 30 s, ultrasound (I) 25 °C for 3 min, centrifuge (I) 3000 rpm เป็นเวลา 5 นาที, 100 µL of 1 mg L⁻¹ ของ choline chloride, 500 µL ของ phenol, ultrasound (II) ที่ 50 °C เป็นเวลา 10 min และ centrifuge (II) ที่ 3000 rpm เป็นเวลา 1 นาที ภายใต้สภาวะที่เหมาะสมได้ค่า enrichment factors สูง (EF) (50 – 250) และขีดจำกัดการตรวจวัด 0.0003 – 0.001 ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตร

กล่าวโดยสรุป วิธีที่นำเสนอได้แสดงให้เห็นว่า เป็นวิธีที่ง่าย มีประสิทธิภาพ และเชื่อถือได้สำหรับการสกัด เพิ่มความเข้มข้น และวิเคราะห์สารกำจัดศัตรูพืชกลุ่ม นิโอนิโคตินอยด์ในตัวอย่างทางสิ่งแวดล้อม

คำสำคัญ: การสกัด สารกำจัดศัตรูพืชกลุ่มนิโอนิโคตินอยด์ โครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง ตัวอย่างทางสิ่งแวดล้อม

Abstract

Project Code: MRG6180024

Project Title: Synthesis, characterization and application of deep eutectic solvent for sample preparation and liquid chromatographic analysis of neonicotinoid pesticides

Investigators: 1) Asst. Prof. Dr. Jitlada Vichapong, Mahasarakham University
2) Prof. Dr. Supalax Srijaranai, Khon Kaen University

E-mail Address: jitlada_v@yahoo.com; jitlada.v@msu.ac.th

Project Period: 2 years (2 June 2014 to 1 June 2016)

In this present project, two sample preparation systems for preconcentration and analysis of neonicotinoid pesticides in food samples were investigated. Parameters affecting on the extraction performance of four extraction methods were also investigated and optimized. The optimum conditions and analytical results obtained from β -cyclodextrin assisted liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic droplets method and cloud-point extraction coupled to in-situ metathesis reaction of deep eutectic solvents method, are described follow.

In β -cyclodextrin assisted liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic droplets method, β -cyclodextrin is used as a disperser solvent, while 1-octanol is selected as an extraction solvent. β -cyclodextrins was found to decrease interfacial tension and increase the contact area between the organic and water phases with the help of centrifugation. A cloudy solution was rapidly formed and then centrifuged to complete phase separation. Various key parameters influencing extraction efficiency were systematically investigated and optimized; they include salt addition, concentration of β -cyclodextrin, and volume of extraction solvent (1-octanol). Under optimum conditions, good linearity was obtained with coefficient for determination (R^2) greater than 0.99. A low limit of detection, high enrichment factor, and good recovery (83 – 132) were achieved. This proves that the proposed method can be applied to determine trace neonicotinoid pesticide residues in natural surface water samples.

In summary, the proposed In-coupled syringe assisted octanol–water partition microextraction, RTIL–VALLME, Ionic liquid-based cold-induced aggregation microextraction procedure, and LDS-DLLME, coupled with HPLC-PDA method have been demonstrated to be simple, effective, and reliable for the preconcentration and simultaneous analysis of target neonicotinoid pesticides in the food samples studied.

This cloud-point extraction coupled to in-situ metathesis reaction of deep eutectic solvents method is based on the use of deep eutectic solvents (choline chloride – phenol) as disperser solvent and Triton X-114 as extraction solvent. Various experimental parameters affecting the extraction efficiency such as salts addition, types and concentrations of surfactant, concentrations of hydrogen bond donor and hydrogen bond acceptor were investigated and optimized. Four neonicotinoid insecticides were separated within 9 min using monolithic column, with a mobile phase of 26% (v/v) acetonitrile in water, at a flow rate of 1.0 mL min^{-1} , and photodiode array detection at 254 nm. Under the optimum conditions, wide linear range ($1\text{--}1000 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$), high enrichment factors (EF) (50–250) and low limits of detection ($0.3\text{--}1.0 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$) were obtained. The proposed method was successfully applied to determine neonicotinoid insecticide residues in surface water, soil and urine samples and high recoveries (80–115%) were obtained.

In summary, the proposed β -cyclodextrin assisted liquid–liquid microextraction based on solidification of floating organic droplets method and cloud-point extraction coupled to in-situ metathesis reaction of deep eutectic solvents method have been demonstrated to be simple, effective, and reliable for the preconcentration and simultaneous analysis of target neonicotinoid pesticides in the food samples studied

Keyword: extraction, neonicotinoid pesticides, high-performance liquid chromatography, environmental samples