XÂY DỰNG PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH DƯ LƯỢNG THUỐC BẢO VỆ THỰC VẬT HỌ CÚC SỬ DỤNG QUECHERS AOAC 2007.01 TRÊN THIẾT BỊ GC/MS/MS

Lê Minh Tuấn[1, *], Nguyễn Ngọc Phương[1],
Nguyễn Lê Kim Phụng[1], Lê Thu Thủy[2]

TÓM TẮT

Xây dựng phương pháp xác định dư lượng thuốc bảo vệ thực vật họ Cúc tổng hợp trong hồ tiêu xanh, ứng dụng vào kiểm soát chất lượng hồ tiêu xuất khẩu. Phương pháp được xây dựng dựa trên tiêu chuẩn AOAC 2007.01, sử dụng QuEChERS trong quá trình xử lý mẫu để loại bỏ các chất gây ảnh hưởng đến quá trình tách chiết như chất béo, màu,... Dịch chiết thu được sẽ phân tích trên thiết bị sắc ký khí ghép nối đầu dò khối phổ MS (GC/MS/MS). Thực hiện phân tích các chất gồm: Acrinathrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Etofenprox, Fenvalerate, Permethrin, Tetramethrin trên nền mẫu hạt hồ tiêu xanh. Kết quả nghiên cứu cho thấy, độ tuyến tính tương đối tốt với hệ số tương quan (R^2) đều đạt trên 0,995, hiệu suất thu hồi đạt trên 89%, giới hạn phát hiện thấp nhất của phương pháp đạt từ 1,642 ppb, độ lệch chuẩn tốt nhất của phương pháp đạt 1,37%.

Từ khóa: *Sắc ký khí khối phổ, thuốc bảo vệ thực vật họ Cúc tổng hợp, AOAC 2007.01, QuEChERS.*

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Thời gian gần đây, vấn đề dư lượng thuốc BVTV trên hồ tiêu ngày càng trở nên quan trọng do hồ tiêu Việt Nam liên tục nhận được cảnh báo từ các nước nhập khẩu.... Một trong những nguyên nhân của vấn đề này là lợi nhuận cao nên thúc đẩy người trồng hồ tiêu luôn chạy theo năng suất, sản lượng mà ít quan tâm đến sản xuất hồ tiêu an toàn, bền vững [2].

Một số loại bệnh phổ biến trên cây tiêu thường sử dụng các loại hóa chất BVTV họ Cúc để chữa trị như mối tiêu (*Coptoteranes* sp), rệp sáp giả. Bệnh mối tiêu thường tạo những đường hầm đất trên dây tiêu và dưới mặt đất quanh gốc tiêu để gây hại, bệnh rệp sáp giả thường gây hại đọt non, lá non, chùm quả, dây tiêu trên mặt đất. Thuốc BVTV họ Cúc (Pyrethroid) là dẫn xuất của este cacboxylat. Các hoạt chất pyrethrin có thể được chiết xuất từ hoa, lá khô và rễ cây bằng một dung môi, chúng có tác dụng gây chết tức thời đối với côn trùng. Trong dịch chiết của pyrethrin có sáu este của hai axit cacboxylic với ba xyclopentenolon với tỷ lệ khác nhau. Pyrethrin có phổ trừ sâu rộng, hiệu lực diệt cao, độc tính thấp với động vật có thân nhiệt ổn định, nhưng dễ bị phân hủy quang hóa nên chỉ dùng để diệt và loại côn trùng trong nhà. Chính nhờ tính chất này của pyrethrin, đã thúc đẩy quá trình nghiên cứu tổng hợp các đồng đẳng của nó với hiệu lực cao hơn và độ bền quang hóa tốt hơn nhằm đưa vào sử dụng rộng rãi thay thế cho những hợp chất diệt côn trùng nhóm clo hữu cơ và phốt pho hữu cơ. Do đó, xây dựng phương pháp phân tích dư lượng thuốc BVTV họ Cúc sử dụng QuEChERS AOAC 2007.01 trên thiết bị GC/MS/MS là rất cần thiết.

2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Đối tượng nghiên cứu

Lựa chọn cây hồ tiêu xanh giai đoạn thu hoạch được trồng tại khu vực tỉnh Kon Tum làm đối tượng trong nghiên cứu này.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Nghiên cứu này nhằm xây dựng phương pháp phân tích tồn dư thuốc BVTV họ Cúc (Pyrethroid) trong sản phẩm hạt hồ tiêu xanh. Bao gồm các chất sau: Acrinathrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Etofenprox, Fenvalerate, Permethrin, Tetramethrin. Phương pháp được phát triển dựa trên phương pháp tiêu chuẩn AOAC 2007.01 [3].

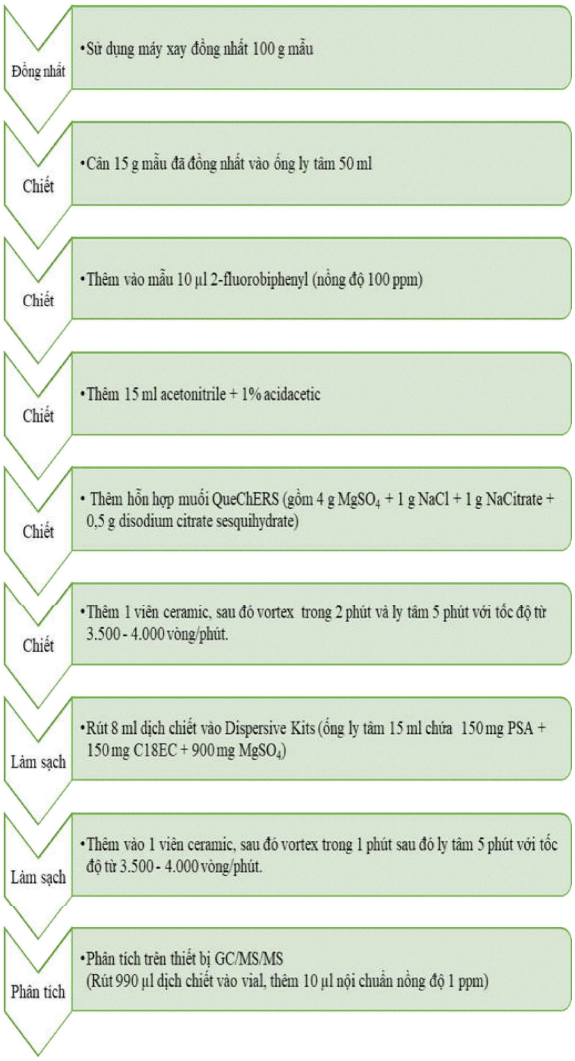
[1] Trung tâm Công nghệ Môi trường tại thành phố Hồ Chí Minh, Viện Công nghệ Môi trường, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam
* Email: tuanlm@ietvn.vn
[2] Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Hà Nội

2.2.1. Nguyên tắc của phương pháp

Dư lượng thuốc BVTV họ Cúc tổng hợp trong mẫu được ly trích bằng acetonitrile đã được axit hóa bằng axit acetic 1%. Dịch chiết được làm sạch bằng hỗn hợp bột PSA, C18 và $MgSO_4$ để loại bỏ các thành phần gây nhiễu trong quá trình phân tích sắc ký như các axit béo, chất màu, nước trong dịch chiết. Dung dịch sau khi làm sạch được phân tích trên hệ thống Thermo Scientific TRACE 1310 Gas Chromatograph - TSQ 9000 Mass Spectrometer [1].

2.2.2. Quy trình xử lý mẫu

Mẫu được xử lý và phân tích ngay sau khi đồng nhất. Trong trường hợp cần lưu trữ thì mẫu sẽ được đồng nhất rồi bảo quản trong tủ lạnh - 18°C.



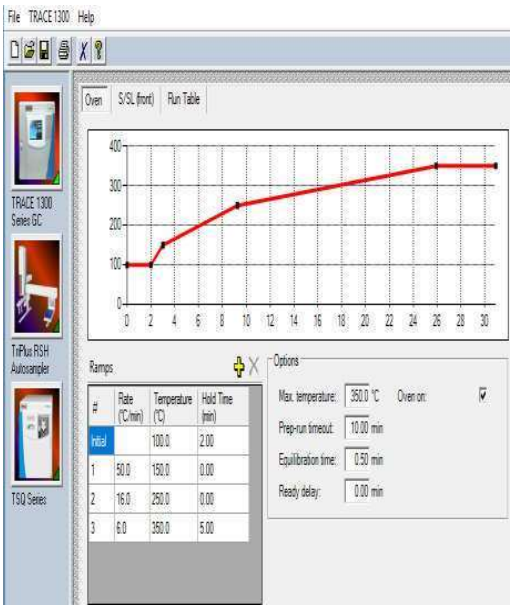
Hình 1. Quy trình xử lý mẫu

2.2.3. Quy trình phân tích mẫu trên thiết bị Thermo Scientific TRACE 1310 Gas Chromatograph - TSQ 9000 Mass Spectrometer (Bảng 1)

Bảng 1. Thiết lập thông số cho thiết bị

Buồng tiêm mẫu	
Kiểu tiêm	Không chia dòng
Nhiệt độ	250°C
Buồng cột	
Nhiệt độ đầu	100°C (giữ 2 phút)
Tốc độ gia nhiệt 1	50°C/phút
Nhiệt độ giữa 1	150°C
Tốc độ gia nhiệt 2	16°C/phút
Nhiệt độ giữa 2	250°C
Tốc độ gia nhiệt 3	6°C/phút
Nhiệt độ cuối	320°C (giữ 5 phút)
Cột	
30 m x 0,25 mm x 0,25 µm	TG-5 MS
MS (TSQ 9000)	
Chế độ quét	SRM
Source temp	300°C
Transfer line temp	280°C
Chế độ Ion hoá	EI
Khí va chạm	Heli

Chu trình nhiệt được tối ưu riêng cho thiết bị sử dụng trong nghiên cứu này (Hình 2). Với các thiết bị tương tự cần có quá trình khảo sát cụ thể để đưa ra thông số tối ưu.



Hình 2. Chu trình nhiệt