

XÁC ĐỊNH DƯ LƯỢNG CÁC HÓA CHẤT BẢO VỆ THỰC VẬT TRONG MỘT SỐ LOẠI CHÈ BẰNG PHƯƠNG PHÁP GC/MS

Đến tòa soạn 25 - 03 - 2016

Vũ Thị Thúy Hằng

Trung tâm phân tích và giám định Thực Phẩm Quốc Gia,

Viện Công Nghiệp Thực Phẩm

Vũ Anh Tuấn, Trần Thị Thúy

Viện kỹ thuật Hóa học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

SUMMARY

DETERMINATION OF MULTI-PESTICIDE RESIDUES IN THE GREEN TEA PRODUCTS BY GC/MS

In this study, the Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC/MS) method to determine eight pesticides (Dimethoate, Diazinon, Fenitrothion, Endosulfan sulfat, Permethrin, Cyfluthrin, Fenvalerate, and Deltamethrin) in products made from green tea has been developed. The optimization of GC/MS condition based on resolution and stability for analysis of pesticide residues were investigated. The calibration curves for all pesticides were prepared in range of 625-20000 ng/mL and the linearity of the calibration curves yielded determination correlation coefficient (R^2) ≥ 0.997 . The spike recoveries were carried out using blank samples spike with all analytes at tow levels, the results demonstrated that all pesticides were recovered within the range of 86.6-94.2% with a relative standard deviation (RSD) $\leq 7.51\%$ at concentration of 1250 ng/mL and $\leq 4.83\%$ at concentration of 20000 ng/mL. The limit of detection (LOD) was from 22 to 23 ng/mL and limit of quantification (LOQ) was from 66-113 ng/mL for eight pesticides. The method enables to determine pesticides at low ng/mL in some products made from green tea in Vietnam.

Từ khóa: Hóa chất bảo vệ thực vật, chè, sắc ký khí, khối phổ, GC/MS.

1. MỞ ĐẦU

Chè là thức uống thông dụng và phổ biến ở thế giới cũng như nước ta, rất nhiều người ưa dùng đồ uống có nguồn gốc từ chè xanh. Chè có tác dụng ngăn ngừa bệnh cao huyết áp, hỗ trợ tim mạch, ngăn ngừa ung thư, diệt khuẩn răng miệng, và chống oxy hóa

[1,2]. Các vùng trồng chè lớn nhất ở nước ta là Thái Nguyên, Tuyên Quang và Sơn La không chỉ cung cấp nguồn chè phục vụ người tiêu dùng trong nước mà còn để xuất khẩu. Về mặt tích cực, hóa chất bảo vệ thực vật (HCBVTV) được dùng để tăng năng suất của cây chè [3]. Tuy nhiên, hiện nay ở nhiều địa phương ở nước ta, các hộ nông dân trồng chè đã sử dụng chưa đúng cách, dẫn đến một số lô chè có dư lượng thuốc bảo vệ thực vật vượt quá ngưỡng cho phép gây ảnh hưởng nghiêm trọng đến sức khỏe của con người cũng như chất lượng và uy tín chè Việt Nam trên thị trường trong nước và quốc tế. Do đó, việc xác định dư lượng HCBVTV trong các sản phẩm chè trên thị trường Việt Nam cũng như trước khi đem xuất khẩu có một vai trò rất quan trọng.

Có nhiều cách để xác định dư lượng HCBVTV trong chè và các sản phẩm làm từ chè như phương pháp sắc ký khí [4], phương pháp vi chiết lỏng-lỏng kết hợp với sắc ký lỏng [5], phương pháp UV-VIS [6]. Trong đó, thiết bị sắc ký khí khối phổ có khả năng phân tích cùng một lúc hàng trăm chất cho độ chính xác cao, rất có hiệu quả trong phân tích HCBVTV trong các sản phẩm chè bởi 1 lần bơm mẫu sẽ có thể sàng lọc được nhiều chất [7]. Detector khối phổ (MSD) có độ chính xác cao, cung cấp thông tin về chất phân tích nhiều hơn dưới dạng sắc ký đồ có thời gian lưu, diện tích pic và phổ khối của từng pic trong sắc ký đồ. Ngoài ra phần mềm phân tích sắc ký khí khối phổ có trang bị thư viện phổ, hiện nay khoảng 350 ngàn chất sẽ phục vụ tốt cho công tác phân tích sàng lọc.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi nghiên cứu xây dựng phương pháp xác định dư lượng một số HCBVTV trong các sản phẩm chè bằng phương pháp GC-MS. Ứng dụng quy trình xây dựng được để phân tích mẫu chè trên thị trường hiện nay.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất và thuốc thử

Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu có độ tinh khiết cao như axeton (> 99,8 %), diclometan (99,9 %), hexan (98,5 %), và ethylacetate (99,5 %) đều của Merck. Khí nitơ và heli của Việt Nam (99,999%), cột florisisil loại 500 mg của Alltech.

Các chất chuẩn: Dimethoate, Diazinon, Fenitrothion, Endosulfan sulfat, Permethrin, Cyfluthrin, fenvalerate và Deltamethrin đều của Sigma-Aldrich dạng chuẩn phân tích.

2.2. Thiết bị và dụng cụ

Thiết bị phân tích sắc ký khí 6890N và detector khối phổ 5973i của hãng Agilent. Cột mao quản DB-5, dài 60 m, đường kính 0,25 mm, độ dày lớp film 1,0 μm . (pha tĩnh tẩm 5% Phenyl Methyl Siloxane). Máy ly tâm Rotina 380, tốc độ max 14000 rpm. Bộ chiết pha rắn 10 vị trí của Agilent. Bộ làm khô mẫu bằng khí nitơ. Cân phân tích Satorius độ chính xác 10^{-4} g. Dụng cụ nghiên cứu gồm có bình định mức, ống đong các loại, micropipet, ống nghiệm 10ml, vial 2ml, kim bơm mẫu, và các dụng cụ cần thiết khác.

2.3. Phương pháp xử lý mẫu

Quy trình xử lý mẫu chè gồm các bước sau:

Bước 1: Chiết HCBVTV trong mẫu chè

Sử dụng phương pháp chiết lạnh bằng sóng siêu âm. Cân khoảng 3g mẫu chè cần nghiên cứu đã nghiền nhỏ, thêm 20 mL dung môi n-hexan vào bình chiết, đặt vào máy siêu âm chiết trong 45 phút. Lấy bình chiết ra gạt và lọc dịch chiết qua phễu lọc thủy tinh có 1g Na₂SO₄ khan, dịch lọc được hứng vào một bình nón 100 mL. Chiết lặp lại 3 lần.

Bước 2: Làm bay hơi dung môi chiết

Dung môi chiết trong bình nón được làm bay hơi bằng khí nitơ đồng thời cho khí nóng thổi bên ngoài bình nón để làm tăng tốc độ bay hơi dung môi. Dịch chiết được làm bay hơi còn 1ml.

Bước 3: Làm sạch mẫu

Làm sạch mẫu, loại ảnh hưởng nền bằng cột chiết pha rắn nhồi sẵn 500 mg chất hấp phụ là silicagel.

Luyện cột bằng cách cho 5 mL dung môi n-hexan: acetone (4:1) chạy liên tục qua cột đến khi dung môi chảy hết đến mặt trên bề mặt thoáng, chuyển phần dịch chiết thu được ở bước 2 vào cột chiết. Sau đó rửa giải bằng 3ml dung môi n-hexan:acetone (4:1). Dùng khí nitơ để tiếp tục loại dung môi. Hòa tan cặn trong 1ml dung môi n-hexan để phân tích sắc ký.

2.4. Đánh giá phương pháp

Khảo sát độ lặp lại của hệ thống sắc ký detector khối phổ và khảo sát độ đặc hiệu của quy trình phân tích. Phương pháp cũng được đánh giá các thông số cơ bản như giới hạn phát hiện, khoảng tuyến tính, độ lặp lại, độ thu hồi.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Điều kiện phân tích GC/MS

Để đưa ra điều kiện phân tích sắc ký khí khối phổ, trước tiên đề tài tiến hành phân tích riêng rẽ từng mẫu chuẩn HCBVTV ở nồng độ 20 µg/mL theo chế độ Scan. Từ kết quả giá trị thời gian lưu và phổ khối của các chất thu được chúng tôi khảo sát chế độ làm việc của thiết bị GC/MS sao cho các pic HCBVTV phân tích trong mẫu hỗn hợp là tách nhau ra hoàn toàn. Chế độ làm việc tối ưu như sau: Nhiệt độ buồng bơm, interface, MS source, và MS quard lần lượt là 260 °C, 280 °C, 230 °C, và 150 °C. Tốc độ khí mang heli là 0,8 mL/phút. Thể tích bơm mẫu là 2 µL, kiểu bơm mẫu không chia dòng. Chương trình nhiệt độ của cột tách là: nhiệt độ ban đầu 70 °C, giữ đẳng nhiệt 2 phút, tăng 20 °C/phút đến 180 °C giữ đẳng nhiệt 2 phút, tăng 3 °C/phút đến 270 °C, giữ đẳng nhiệt 15 phút.

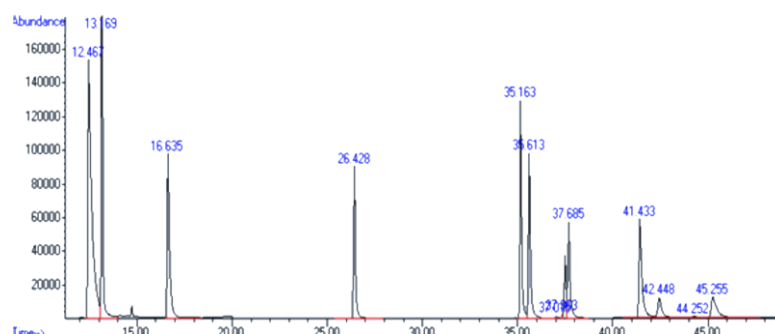
Trong nghiên cứu chúng tôi sử dụng chế độ phân tích Scan. Chế độ Scan cho ta xác định được thời gian lưu và toàn bộ phổ khối của chất phân tích. Sau khi phân tích Scan ta chọn ra được một số mảnh phổ có tín hiệu mạnh, các mảnh phổ này dùng để

phân tích chế độ SIM nhằm tăng độ nhạy của phép phân tích. Bảng 1 đưa ra kết quả thời gian lưu, các mảnh phổ cần phân tích và tỷ lệ các mảnh phổ thu được từ phân tích Scan.

Bảng 1. Kết quả khảo sát tỷ lệ các mảnh phổ, thời gian lưu (t_R) của các HCBVTV.

STT	HCBVTV	m/z (tỷ lệ diện tích pic)	t_R (phút)
1	Dimethoate	87 ₍₁₎ ; 93 _(0,56) ; 125 _(0,50)	12,5
2	Diazinon	179 ₍₁₎ ; 137 _(0,97) ; 152 _(0,65)	13,2
3	Fenitrothion	277 ₍₁₎ ; 125 _(0,85) ; 109 _(0,71)	16,6
4	Endosulfan sulfat	272 ₍₁₎ ; 274 _(0,82) ; 387 _(0,58)	26,5
5	Permethrin I	183 ₍₁₎ ; 163 _(0,21) ; 165 _(0,18)	35,1
6	Permethrin II	183 ₍₁₎ ; 163 _(0,21) ; 165 _(0,18)	35,6
7	Cyfluthrin I	163 ₍₁₎ ; 226 _(0,57) ; 165 _(0,63)	36,9
8	Cyfluthrin II	163 ₍₁₎ ; 226 _(0,57) ; 165 _(0,63)	37,3
9	Cyfluthrin III	163 ₍₁₎ ; 226 _(0,57) ; 165 _(0,63)	37,4
10	Cyfluthrin IV	163 ₍₁₎ ; 226 _(0,57) ; 165 _(0,63)	37,7
11	Fenvalerate I	167 ₍₁₎ ; 125 _(0,92) ; 181 _(0,58)	41,4
12	Fenvalerate II	167 ₍₁₎ ; 125 _(0,92) ; 181 _(0,58)	42,4
13	Deltamethrin I	181 ₍₁₎ ; 253 _(0,58) ; 77 _(0,45)	44,2
14	Deltamethrin II	181 ₍₁₎ ; 253 _(0,58) ; 77 _(0,45)	45,2

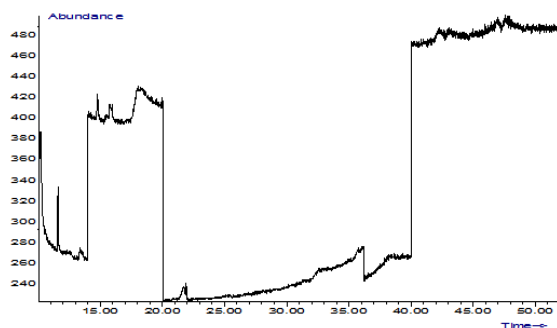
Thời gian lưu của các HCBVTV trong mẫu hỗn hợp từ 12,5 đến 45,2 phút, mỗi chất bao gồm 3 mảnh phổ và tỉ lệ diện tích pic tương ứng (bảng 1). Các chất phân tích tách nhau ra hoàn toàn trên hình 1.



Hình 1: Sắc ký đồ mẫu hỗn hợp HCBVTV phân tích theo chế độ Scan

3.2. Khảo sát độ đặc hiệu của quy trình phân tích

Vì nền mẫu chèn phức tạp, chế độ phân tích lựa chọn 3 mảnh m/z của mỗi chất nên phải tiến hành khảo sát độ đặc hiệu ngay sau khi khảo sát điều kiện sắc ký để xác định xem có pic tạp trùng với pic của HCBVTV hay không. Nếu có thì sẽ tiến hành thay đổi điều kiện sắc ký cho phù hợp. Độ đặc hiệu được tiến hành phân tích trên nền một số mẫu chèn. Kết quả phân tích chỉ ra trên sắc ký đồ hình 2 cho thấy không có pic trùng với pic của HCBVTV.



Hình 2. Sắc ký đồ phân tích mẫu chè không có HCBVTV

3.3. Đánh giá độ ổn định của thiết bị GC/MS cho phân tích HCBVTV

Độ ổn định của GC/MS trong phân tích HCBVTV được đánh giá thông qua việc phân tích 02 điểm nồng độ hỗn hợp chất là 2,5 và 20 $\mu\text{g/mL}$, mỗi điểm phân tích 05 lần trong cùng một điều kiện sắc ký và một người phân tích. Kết quả thu được trong bảng 2 cho thấy thời gian lưu trung bình ($\bar{t}_R$) giữa hai mức nồng độ không khác nhau nhiều. Độ lệch chuẩn tương đối (RSD) $\leq 0,569\%$ đối với nồng độ 2,5 $\mu\text{g/mL}$ và $\leq 0,398\%$ đối với nồng độ 20 $\mu\text{g/mL}$.

Bảng 2. Kết quả đánh giá độ ổn định của GC/MS thông qua thời gian lưu (t_R)

STT	Tên chất	Nồng độ 2,5 $\mu\text{g/mL}$		Nồng độ 20 $\mu\text{g/mL}$	
		$\bar{t}_R$	RSD (%)	$\bar{t}_R$	RSD (%)
1	Dimethoate	12,47	0,569	12,49	0,398
2	Diazinon	13,17	0,042	13,22	0,141
3	Fenitrothion	16,65	0,220	16,66	0,169
4	Endosulfan sulfat	26,44	0,029	26,52	0,140
5	Permethrin I	35,20	0,049	33,20	0,183
6	Permethrin II	35,66	0,064	35,64	0,152
7	Cyfluthrin I	37,06	0,065	36,97	0,105
8	Cyfluthrin II	37,42	0,080	37,40	0,211
9	Cyfluthrin III	37,55	0,055	37,53	0,140
10	Cyfluthrin IV	37,73	0,077	37,73	0,148
11	Fenvalerate I	41,50	0,072	41,44	0,101
12	Fenvalerate II	42,53	0,089	42,38	0,118
13	Deltamethrin I	44,22	0,042	44,17	0,118
14	Deltamethrin II	45,19	0,074	45,21	0,157

Để phân tích định lượng các chất có từ 2 đồng phân trở lên như Permethrin, Cyfluthrin, Fenvalerate và Deltamethrin thường đưa về dạng tổng số các đồng phân. Do đó, để đánh giá độ ổn định của thiết bị thông qua diện tích pic thì tín hiệu diện tích được

đánh giá ở dạng tổng các đồng phân. Kết quả chỉ ra trong bảng 3 cho thấy độ lệch chuẩn tương đối khi khảo sát độ ổn định của thiết bị thông qua diện tích pic nhỏ hơn 1,90% đối với nồng độ 2,5 µg/mL và nhỏ hơn 1,66 % đối với nồng độ 20 µg/mL.

Bảng 3. Kết quả đánh giá độ ổn định của GC/MS thông qua diện tích pic.

STT	HCBVTV	Nồng độ 2,5 µg/ml		Nồng độ 20 µg/ml	
		DTTB (a.u.)	RSD (%)	DTTB (a.u.)	RSD (%)
1	Dimethoate	1982160	1,45	22609350	1,02
2	Diazinon	506355	1,88	23059540	1,51
3	Fenitrothion	603420	1,63	9175200	1,32
4	Endosulfan sulfat	998538	1,28	12301465	1,20
5	Permethrin	2670649	1,54	25610586	1,07
6	Cyfluthrin	1275935	1,90	3823591	1,66
7	Fenvalerate	906840	1,87	9932527	1,59
8	Deltamethrin	334876	1,75	2957420	1,38

DTTB: Diện tích pic trung bình.

Việc khảo sát lặp lại của thiết bị trong cùng một ngày thông qua thời gian lưu và diện tích pic cho ta thấy thiết bị có độ lặp lại cao, giá trị RSD nhỏ (<1.90%), điều này cho thấy mức độ đáp ứng cao trong việc phân tích đa dư lượng HCBVTV [8].

3.4. Khoảng tuyến tính, giới hạn phát hiện, và giới hạn định lượng

Đường ngoại chuẩn của các chất được xây dựng dựa vào 6 điểm nồng độ: 625; 1250; 2500; 5000; 1000 và 20000 ng/mL. Mẫu chuẩn được pha trong dung môi ethylacetate. Quá trình phân tích thực hiện đúng theo điều kiện đã khảo sát ở mục 3.1.

Kết quả khảo sát tương quan tuyến tính giữa diện tích pic và nồng độ được trình bày trong bảng 4, một đại diện đường chuẩn của Diazion được minh họa trên hình 3. Trong khoảng nồng độ từ 625 ng/mL đến 20000 ng/mL đối với tất cả 8 chất BVTV, giữa diện tích pic và nồng độ chất phân tích có độ tuyến tính tốt, hệ số hồi quy tuyến tính ($R^2 > 0,997$) cao hơn phương pháp GC/MS đã được sử dụng để phân tích HCBVTV [8] và phương pháp GC/MS/MS hay HPLC-ICP-MS [9,10].

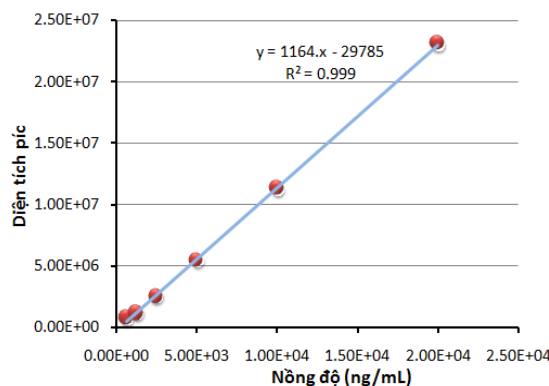
Tiến hành xác định giới hạn phát hiện (LOD) của phương pháp theo quy tắc 3σ và giới hạn định lượng (LOQ) theo quy tắc 10σ [2,11]. Áp dụng hồi quy tuyến tính để tính toán LOD và LOQ, nồng độ xây dựng đường hồi quy đối với các chất từ 625 ng/mL đến 2000 ng/mL, kết quả được chỉ ra trong bảng 4.

Bảng 4. Kết quả xây dựng đường ngoại chuẩn, LOD và LOQ.

STT	Tên chất	Phương trình hồi quy	R ²	LOD (ng/mL)	LOQ (ng/mL)
1	Dimethoate	Y = 1158X – 80197	0,998	22	61
2	Diazinon	Y = 1164X – 29785	0,999	23	65
3	Fenitrothion	Y = 477,4X – 47426	0,998	31	101
4	Endosulfan sulfat	Y = 629,3X – 47569	0,997	24	88
5	Permethrin	Y = 1304X – 44813	0,999	20	72
6	Cyfluthrin	Y = 702,2X – 32081	0,998	22	81
7	Fenvalerate	Y = 509,7X – 23507	0,999	27	92
8	Deltamethrin	Y = 148,3X – 39545	0,998	33	113

Y: Diện tích pic (a.u.)

X: Nồng độ HCBVTV (ng/mL)



Hình 3. Đường ngoại chuẩn của Diazinon

Kết quả trong bảng 4 cho thấy phương pháp GC/MS đạt được LOD thấp (20-33 ng/mL) đối với 8 HCBVTV. Trong khi đó LOQ đạt giá trị nhỏ nhất đối với Demethoate (61 ng/mL) và lớn nhất đối với Deltamethrin (113 ng/mL).

3.5. Khảo sát độ lặp lại của quy trình

Độ lặp lại của quy trình phân tích được đánh giá thông qua việc phân tích 05 mẫu chè được thêm chuẩn ở nồng độ mỗi chất là 500 ng/g chè và 5000 ng/g chè. Quá trình xử lý mẫu và phân tích được thực hiện theo quy trình đã nêu ở mục 2.3 và 3.1. Kết quả được đánh giá thông qua độ lệch chuẩn tương đối (RSD) của 5 phép thử. Bảng 5 cho thấy độ lặp lại cao của quy trình phân tích, độ lệch chuẩn tương đối (RSD) ≤ 7.51 % đối với mức nồng độ 1250 ng/mL và ≤ 4,83 % đối với mức nồng độ 20000 ng/mL.

Bảng 5. Kết quả khảo sát độ lặp lại của quy trình phân tích

STT	Tên chất	Độ lệch chuẩn tương đối (RSD) %	
		Nồng độ 1250 ng/ml	Nồng độ 20000 ng/ml
1	Dimethoate	6,34	4,56
2	Diazinon	5,82	3,17
3	Fenitrothion	5,41	3,22
4	Endosulfan sulfat	6,09	4,59
5	Permethrin	5,52	4,05
6	Cyfluthrin	7,17	4,64
7	Fenvalerate	6,93	4,57
8	Deltamethrin	7,51	4,83

3.6. Kết quả khảo sát độ thu hồi của quy trình phân tích.

Độ thu hồi của quy trình phân tích được thực nghiệm trên mẫu chè thêm chuẩn ở nồng độ là 500 và 5000 ng/g và mẫu chè cùng loại không thêm chuẩn. Kết quả đánh giá trên 05 mẫu thêm chuẩn và lấy giá trị tìm được trung bình. Kết quả chỉ ra trong bảng 6 cho thấy độ thu hồi trung bình (R) nằm trong khoảng 86,6-94,2 %.

Bảng 6. Kết quả khảo sát độ thu hồi của quy trình phân tích

STT	Tên chất	Độ thu hồi (R) %		
		Nồng độ 1250 (ng/mL)	Nồng độ 20000 (ng/mL)	(R) % Trung bình
1	Dimethoate	88,06	92,54	90,30
2	Diazinon	93,21	95,17	94,19
3	Fenitrothion	91,85	93,48	92,67
4	Endosulfan sulfat	86,29	87,02	86,66
5	Permethrin	89,17	93,25	91,21
6	Cyfluthrin	87,51	89,74	88,63
7	Fenvalerate	85,29	88,57	86,93
8	Deltamethrin	85,83	87,32	86,58

3.7. Kết quả phân tích mẫu chè

Dựa trên quy trình phân tích đã xây dựng và điều kiện phân tích sắc ký khí đã khảo sát ở trên. Chúng tôi tiến hành phân tích 10 mẫu chè thương mại đang được bán rộng rãi trên thị trường Hà Nội hiện nay như: Chè hoa nhài Thái Nguyên (M1), chè Tân Cương Thái Nguyên (M2), chè Thái Nguyên đặc biệt loại tự do không tem nhãn mua ở Lò Đúc (M3), chè Thái Nguyên loại tự do không tem nhãn mua ở Lò Đúc (M4), chè Ô long (M5), chè Lipton đào (M6), chè đặc sản Shan Tuyết (M7), chè Suối Giàng Yên Bái (M8), chè Thái Nguyên không tem nhãn mua ở Trương Định (M9), và chè túi vàng đặc sản chè tuyết Hà Giang (M10). Kết quả phân tích dư lượng HCBVTV trong các mẫu chè được trình bày trong bảng 7.

Bảng 7. Kết quả phân tích một số mẫu chè thực tế

Tên mẫu	Nồng độ mg/kg								Tổng mg/kg
	Dim	Dia	Feni	End	Per	Cyflu	Fen	Delta	
M1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
M2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
M3	-	0,64	-	-	-	2,16	-	-	2,70
M4	-	-	0,31	-	-	3,05	-	-	3,36
M5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
M6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
M7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
M8	-	-	-	-	-	-	-	-	-
M9	-	-	-	-	-	4,52	-	-	4,52
M10	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MRL theo tiêu chuẩn EU									0,50
MRL theo tiêu chuẩn Việt Nam									20

(-) không phát hiện thấy

Kết quả trong bảng 7 cho thấy Dimethoate, Endosulfan sulfat, Permethrin, Fenvalerate và Deltamethrin không được phát hiện trong các mẫu chè với giới hạn phát hiện cho phép đã trình bày trong mục 3.4. Trong khi đó Diazinon, Fenitrothion, và Cyfluthrin được phát hiện trong các mẫu M3, M4 và M9. Cả 3 mẫu này có dư lượng của cyfluthrin vượt quá mức quy định đối chiếu theo tiêu chuẩn EU (0,5 mg/kg). Trong khi đó tất cả các mẫu có dư lượng đều không vượt quá quy định theo tiêu chuẩn Việt Nam (20 mg/kg).

Vậy các mẫu chè phân tích đều đạt tiêu chuẩn Việt Nam về dư lượng của các pyrethroids nghiên cứu. Nhưng nếu để xuất khẩu sang EU thì cần có cơ chế quản lý, kiểm tra chặt chẽ hơn nữa.

4. KẾT LUẬN

Đã xây dựng được quy trình phân tích 8 HC BVTV (Dimethoate, Diazinon, Fenitrothion, Endosulfan sulfat, Permethrin, Cyfluthrin, fenvalerate, Deltamethrin) trong mẫu chè bằng phương pháp sắc ký khí detector khối phổ. Việc khảo sát các yếu tố như độ lặp lại của thiết bị GC/MS, độ đặc hiệu của quy trình, khoảng tuyến tính, giới hạn phát hiện, giới hạn định lượng, độ đúng và độ lặp lại của quy trình phân tích có ý nghĩa quan trọng để đánh giá quy trình phân tích. Đã tiến hành thực nghiệm phân tích HC BVTV trong 10 mẫu chè bán trên thị trường Hà Nội hiện nay.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] A. Rashidinejad, E.J. Birch, D.W. Everett, (2016) Antioxidant activity and recovery of green tea catechins in full-fat cheese following gastrointestinal simulated digestion, *Journal of Food Composition and Analysis* 48, pp 13-24.
- [2] Trần Cao Sơn, Lê Thị Hồng Hào, Nguyễn Văn Hùng, Trần Thị Thúy, Thái Nguyễn Hùng Thu, (2013) Xác định đa dư lượng hóa chất bảo vệ thực vật trong thực phẩm chức năng có nguồn gốc thảo dược bằng sắc ký lỏng ghép hai lần khối phổ, *Tạp chí khoa học phân tích* 18(3), tr 69-74.
- [3] A. Bhattacharyya, B. Kanrar, (2013) Chapter 124 - Diversity of Pesticides in Tea A₂ - Preedy, Victor R, *Tea in Health and Disease Prevention*, Academic Press, pp. 1491-1501.
- [4] S.-K. Cho, A.M. Abd El-Aty, M.M. Rahman, J.-H. Choi, J.-H. Shim, (2014) Simultaneous multi-determination and transfer of eight pesticide residues from green tea leaves to infusion using gas chromatography, *Food Chemistry* 165, pp 532-539.
- [5] X. (2013) Wang, J. Cheng, H. Zhou, X. Wang, M. Cheng, Development of a simple combining apparatus to perform a magnetic stirring-assisted dispersive liquid-liquid microextraction and its application for the analysis of carbamate and organophosphorus pesticides in tea drinks, *Analytica Chimica Acta* 787, pp 71-77.
- [6] N. Liana, V. Dan, S. Carmen, (2013) Bioactive Labels for Fresh Fruits and Vegetables, *Food Science and Technology* 70, pp 75-83.
- [7] Z. Huang, Y. Li, B. Chen, S. Yao, (2007) Simultaneous determination of 102 pesticide residues in Chinese teas by gas chromatography-mass spectrometry, *Journal of Chromatography B* 853, pp 154-162.
- [8] M. Shamsipur, N. Yazdanfar, M. Ghambarian, (2016) Combination of solid-phase extraction with dispersive liquid-liquid microextraction followed by GC-MS for determination of pesticide residues from water, milk, honey and fruit juice, *Food Chemistry* 204, pp 289-297.
- [9] W. Gui, C. Tian, Q. Sun, S. Li, W. Zhang, J. Tang, G. Zhu, (2016) Simultaneous determination of organotin pesticides by HPLC-ICP-MS and their sorption, desorption, and transformation in freshwater sediments, *Water Research* 95, pp 185-194.
- [10] X.-q. Liu, Y.-f. Li, W.-t. Meng, D.-x. Li, H. Sun, L. Tong, G.-x. Sun, (2016) A multi-residue method for simultaneous determination of 74 pesticides in Chinese material medica using modified QuEChERS sample preparation procedure and gas chromatography tandem mass spectrometry, *Journal of Chromatography B* 1015-1016, pp 1-12.
- [11] Lê Văn Tấn, Trần Quang Hiếu, Nguyễn Ngọc Tuấn, Ngô Văn Tứ, (2014) Phương pháp trắc quang xác định hàm lượng thorit trong mẫu địa chất với thuốc thử ortho-ester tetra azophenyl calix[4] (TEAC), *Tạp chí Đại học Công nghiệp*, tr 1-9.