

PHÂN TÍCH XÁC ĐỊNH NỒNG ĐỘ DIOXIN/FURAN VÀ DL-PCB TRONG THỨC ĂN CHĂN NUÔI BẰNG HỆ THỐNG SẮC KÝ KHÍ KHỐI PHỔ BA TỬ CỰC

NGUYỄN THỊ THU LÝ⁽¹⁾, TRẦN ĐÌNH PHIÊN⁽¹⁾,
NGUYỄN THỊ THU⁽¹⁾, NGUYỄN ĐỨC THẮNG⁽¹⁾

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Polychlorodibenzo-p-dioxin (PCDD), polychlorodibenzofuran (PCDF) và polyclobiphenyl (PCB) thuộc nhóm hóa chất độc hại và được liệt kê trong Công ước Stockholm về các chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy (POP) năm 2001 [1]. PCDD/Fs được tạo ra ngoài ý muốn dưới dạng sản phẩm phụ trong quá trình sản xuất các chất trung gian có clo và quá trình đốt cháy không hoàn toàn các vật liệu có clo [2]. Ngược lại, PCB là sản phẩm hóa học được sử dụng rộng rãi trong nhiều ứng dụng công nghiệp khác nhau, đặc biệt là trong thiết bị điện [3, 4]. Trong số 210 đồng loại của PCDD/F và 209 đồng loại của PCB, có 17 đồng loại 2,3,7,8-PCDD/Fs (có nguyên tử clo ở các vị trí 2,3,7,8), 4 đồng loại non-ortho (không có nguyên tử Cl ở vị trí ortho) và 8 đồng loại mono-ortho (có 1 nguyên tử Cl ở vị trí ortho) của PCB (PCB “tương tự dioxin” hoặc dl-PCB) là những đồng loại có độc tính cao [5]. Do đặc tính ưa béo (lipophilic) và độ ổn định hóa học cao, PCDD/Fs và PCBs có thể tồn tại trong môi trường, xâm nhập vào chuỗi thức ăn và tích tụ trong mô mỡ của các sinh vật dinh dưỡng bậc cao, bao gồm cả con người [1].

Sắc ký khí phân giải cao ghép nối khối phổ phân giải cao (HRGC/HRMS) được xem là tiêu chuẩn vàng trong phân tích PCDD/Fs [6]. Độ nhạy và độ chọn lọc của phương pháp HRGC/HRMS cho phép xác định các chất gây ô nhiễm này ở mức siêu vết trong các nền mẫu phức tạp. Tuy nhiên, bên cạnh thiết bị đắt tiền thì chi phí vận hành và bảo dưỡng của hệ thống HRGC/HRMS tương đối cao. Do đó, ngày càng có nhiều nghiên cứu tập trung vào việc phát triển các phương pháp thay thế để giảm chi phí phân tích PCDD/Fs. Hiện nay, có rất nhiều phương pháp cho phép sàng lọc sơ bộ khi phân tích các chất ở mức siêu vết sử dụng các thiết bị như: GC-MS/MS, GC-QISTMS, APGC-MS/MS, FGC-TOFMS hoặc GC×GC-TOFMS [7, 8, 9, 10, 11].

Trong những năm gần đây, thiết bị GC-MS/MS đã được sử dụng để phân tích PCDD/Fs trong các nền mẫu khác nhau với độ nhạy và độ chính xác tương tự HRGC/HRMS [10, 12, 13]. Năm 2014, Ủy ban châu Âu (EC) yêu cầu bất kỳ loại thực phẩm hoặc thức ăn chăn nuôi nào được đưa ra thị trường đều phải được kiểm soát và tuân thủ các ngưỡng tối đa (số 589/2014 [14] và 709/2014 [15]), trong đó GC-MS/MS được công nhận là phương pháp xác nhận phù hợp để kiểm tra ngưỡng tối đa của PCDD/Fs và PCBs trong kiểm soát thực phẩm và thức ăn chăn nuôi. GC-MS/MS đã được xác nhận là phương pháp đáp ứng các tiêu chí phân tích theo các quy định do EC đặt ra [13, 16].

Các nghiên cứu cho thấy hiện nay chưa có công trình nghiên cứu nào về việc sử dụng GC-MS/MS để xác định 17 đồng loại độc của PCDD/Fs và 12 đồng loại độc của dl-PCBs trong thức ăn chăn nuôi tại Việt Nam. Do đó, trong nghiên cứu này, chúng tôi đặt mục tiêu đánh giá tính khả thi của việc sử dụng hệ thống GC-MS/MS như một phương pháp tin cậy để xác định nồng độ PCDD/Fs và dl-PCBs trong thức ăn chăn nuôi.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Tất cả các dung môi và hóa chất đều đạt tiêu chuẩn sắc ký hoặc phân tích và được cung cấp từ hãng Merck (Đức). Các dung dịch chuẩn $^{12}\text{C}_{12}$ (chuẩn xác định LOD, đánh giá độ đúng, độ lặp của phương pháp), dung dịch chuẩn đánh dấu đồng vị $^{13}\text{C}_{12}$ (chuẩn đồng hành, chuẩn xác định hiệu suất thu hồi) và chuẩn xây dựng đường chuẩn của PCDD/Fs và dl-PCBs; chuẩn kiểm tra hằng ngày Cal-Win-Res và chuẩn làm sạch của PCDD/Fs được mua từ hãng CIL (Mỹ). Danh mục các loại chất chuẩn được trình bày trong Bảng 1.

Bảng 1. Danh mục các chất chuẩn sử dụng

STT	Dung dịch chất chuẩn	Ký mã hiệu	
		PCDD/F	dl-PCB
1	Chuẩn xây dựng đường chuẩn	EDF-9999	EC-5396
2	Chuẩn đồng hành	EDF-8999	EC-4937
3	Chuẩn xác định LOD, LOQ, độ đúng, độ lặp	EDF-7999	EC-4935
4	Chuẩn làm sạch	EDF-6999	-
5	Chuẩn xác định hiệu suất thu hồi	EDF-5999	EC-5397
6	Chuẩn kiểm tra hằng ngày Cal-Win-Res	EDF-4141	-

2.2. Chuẩn bị mẫu

Mẫu thức ăn chăn nuôi cho bò, cá, lợn và gà được mua từ siêu thị. Quá trình chuẩn bị mẫu chủ yếu tuân theo phương pháp BS EN 16215:2020 [17] với những sửa đổi phù hợp với điều kiện phòng thí nghiệm.

Mẫu thức ăn chăn nuôi (20 g/lần thử nghiệm) được thêm các chất chuẩn đồng hành (EDF-8999 và EC-4937), chiết soxhlet với toluen trong vòng 5 giờ, sau đó đổi dung môi, chiết lần 2 với hỗn hợp Toluene:Etanol (tỉ lệ 9:1) trong 16 giờ. Dịch chiết mẫu được thêm chất chuẩn làm sạch $^{37}\text{Cl}_4$ -2,3,7,8-TCDD vào các dung dịch chiết mẫu. Dịch chiết được làm sạch bằng dung dịch H_2SO_4 đặc, NaCl, KOH, NaCl. Các dịch chiết tiếp tục làm sạch trên “cột đa lớp” chứa silica gel, silica gel tẩm axit, silica gel tẩm kiềm. Phân đoạn PCDD/Fs, dl-PCBs được tách trên cột than hoạt tính chuyên dụng, cột nhôm oxit. Thêm dung dịch chuẩn EDF-5999 và EC-5397 trước khi phân tích bằng thiết bị để đánh giá hiệu suất thu hồi các chất nội chuẩn. Dung dịch cuối cùng được cô đặc đến 20 μL và phân tích trên thiết bị GC-MS/MS.

Để xác định giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ), cần chuẩn bị mẫu thêm chuẩn. Lấy mẫu đã biết trước không chứa PCDD/Fs và dl-PCBs, bổ sung thêm một lượng dung dịch chuẩn $^{12}\text{C}_{12}$ -PCDD/F và $^{12}\text{C}_{12}$ -dl-PCB. Sau đó, tiến hành chiết mẫu như đối với mẫu thực.

2.3. Phân tích trên thiết bị

Các mẫu phân tích được thực hiện trên thiết bị sắc ký khí ghép nối khối phổ ba tứ cực Trace 1310/TSQ 8000 Evo của hãng ThermoFisher Scientific (Mỹ).

2.3.1. Điều kiện hoạt động của GC-MS/MS

Hệ thống GC được gắn cột mao quản TR-DIOXIN (dài 60 m, đường kính trong 0,25 mm, độ dày màng 0,25 μm của hãng ThermoFisher Scientific). Chế độ tiêm không chia dòng và thể tích tiêm là 2 μL để phân tích PCDD/Fs và 1 μL để phân tích dl-PCBs. Chương trình nhiệt độ lò cho phân tích PCDD/Fs như sau: nhiệt độ cột ban đầu là 140 $^{\circ}\text{C}$ giữ trong 2 min, sau đó tăng dần đến 220 $^{\circ}\text{C}$ với tốc độ 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ và duy trì trong 16 min, sau đó tăng dần đến 320 $^{\circ}\text{C}$ ở 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ và giữ trong 6,6 min. Đối với dl-PCBs, nhiệt độ ban đầu là 150 $^{\circ}\text{C}$ giữ trong 2 min, sau đó tăng dần đến 220 $^{\circ}\text{C}$ ở tốc độ 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ và giữ trong 16 min, cuối cùng tăng dần đến 300 $^{\circ}\text{C}$ ở tốc độ 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, giữ trong 1,5 min. Lưu lượng của khí mang Heli được cố định không đổi là 1,2 mL/min. Nhiệt độ của interface là 290 $^{\circ}\text{C}$, trong khi nhiệt độ nguồn ion là 280 $^{\circ}\text{C}$. Năng lượng phát xạ electron là 70 eV và dòng phát xạ được đặt ở 250 μA . Hệ thống phân tích sử dụng phương pháp ion hóa điện tử (EI) với thời gian lưu và năng lượng bắn phá phù hợp cho 17 đồng phân độc của PCDD/Fs và 12 đồng loại độc của dl-PCBs, với mỗi đồng loại được phân tích và nhận diện thông qua ion phân tử (precursor mass) và ion cơ bản (product mass).

2.3.2. Phân tích định tính và định lượng

Quy trình phân tích mẫu có tham khảo Phương pháp 1613B và Phương pháp 1668C của Cơ quan Bảo vệ Môi trường Hoa Kỳ (EPA) [18,19]. Phân tích và xử lý dữ liệu được thực hiện bằng phần mềm Targetquant phiên bản 3.2. Các hệ số đáp ứng trung bình (RF) được sử dụng để tính nồng độ của các đồng loại độc trên GC-MS/MS. Hệ số đáp ứng của từng chất được tính theo công thức sau:

$$RF = \frac{(A1_s + A2_s)C_{is}}{(A1_{is} + A2_{is})C_s}$$

Trong đó,

$A1_s$ và $A2_s$: Diện tích của m/z chính và thứ hai của PCDD/F;

$A1_{is}$ và $A2_{is}$: Diện tích của m/z chính và thứ hai của chất chuẩn;

C_{is} = Nồng độ của chất chuẩn trong đường chuẩn;

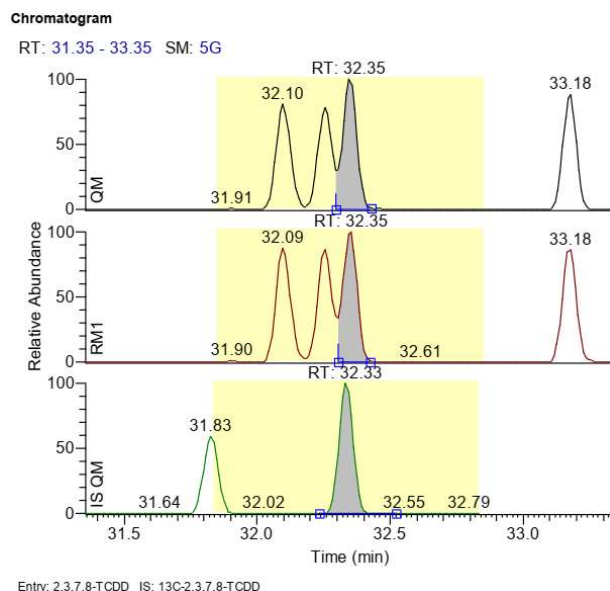
C_s = Nồng độ của chất phân tích trong đường chuẩn.

Hệ số đáp ứng trung bình là trung bình cộng của tất cả các giá trị RF từ các điểm trên đường chuẩn.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đánh giá khả năng tách của thiết bị

Để đánh giá khả năng phân tách các đồng phân của hệ thống thiết bị phân tích, 1 μL dung dịch chuẩn Cal-Win-Res EDF-4141 của hãng CIL được bơm vào hệ thống. Sắc ký đồ cho thấy hệ thống tách đầy đủ 4 đồng phân của TCDD (xem Hình 1). Mức độ xen phủ của 2,3,7,8-TCDD với đồng phân gần nhất 1,2,3,7/1,2,3,8-TCDD không vượt quá 30%, đáp ứng yêu cầu của phép phân tích theo phương pháp US EPA Method 1613B và 16130 [18,20].



Hình 1. Sắc ký đồ các đồng phân của TCDD phân tích trên hệ thống GC-MS/MS

3.2. Xác định khoảng tuyến tính của đường chuẩn

Tám (08) dung dịch chuẩn cho PCDD/Fs (EDF-9999-CS0.1-CS5) và 06 dung dịch chuẩn cho dl-PCBs (EC-5396-CS1-CS6) được phân tích để kiểm tra khoảng tuyến tính của đường chuẩn trên thiết bị GC-MS/MS. Hệ số tương quan R^2 , hệ số đáp ứng tương đối trung bình RF và độ lệch chuẩn tương đối của RF cho mỗi đồng loại được trình bày trong Bảng 2. Kết quả phân tích thể hiện tại Bảng 2 cho thấy khả năng phân tích PCDD/Fs và dl-PCBs của thiết bị GC-MS/MS là rất tốt, tất cả các chỉ số đều đáp ứng tiêu chí đề ra của phương pháp phân tích US EPA 1613B. Các giá trị R^2 cao hơn 0,999 và độ lệch chuẩn tương đối RSD của RF đối với các đồng loại của PCDD/Fs và dl-PCBs thấp hơn 10%.

Bảng 2. Khoảng tuyến tính của đường chuẩn

Nº	Đồng loại	Nồng độ (pg/µL)	R^2	RF trung bình	RSD (%)
I	PCDD/Fs				
1	2378-TCDD	0,05-40	0,999863	1,09	5,98
2	12378-PeCDD	0,25-200	0,999958	0,98	9,69
3	123478-HxCDD	0,25-200	0,999975	1,03	6,80
4	123678-HxCDD	0,25-200	0,999889	0,99	8,97
5	123789-HxCDD	0,25-200	0,999996	1,09	4,03
6	1234678-HpCDD	0,25-200	0,999998	0,98	7,35

Nº	Đồng loại	Nồng độ (pg/ μ L)	R ²	RF trung bình	RSD (%)
7	OCDD	0,50-400	0,999981	1,18	9,22
8	2378-TCDF	0,05-40	0,999578	1,04	4,10
9	12378-PeCDF	0,25-200	0,999954	1,05	4,06
10	23478-PeCDF	0,25-200	0,999626	1,08	8,78
11	123478-HxCDF	0,25-200	0,999983	1,11	5,36
12	123678-HxCDF	0,25-200	0,999998	1,06	7,26
13	234678-HxCDF	0,25-200	0,999996	1,03	2,92
14	123789-HxCDF	0,25-200	0,999965	1,04	8,71
15	1234678-HpCDF	0,25-200	0,999998	1,19	4,38
16	1234789-HpCDF	0,25-200	0,999979	1,15	9,07
17	OCDF	0,50-400	0,999869	1,38	6,20
II	dl-PCBs				
1	3,4,4',5-TeCB (81)	0,2-2000	0,999993	1,17	2,91
2	3,3',4,4'-TeCB (77)	0,2-2000	0,999987	1,14	2,72
3	2',3,4,4',5-PeCB (123)	0,2-2000	0,999907	1,10	4,58
4	2,3',4,4',5-PeCB (118)	0,2-2000	0,999857	1,12	3,55
5	2,3,4,4',5-PeCB (114)	0,2-2000	0,999903	1,07	6,25
6	2,3,3',4,4'-PeCB (105)	0,2-2000	0,999036	1,15	3,70
7	3,3',4,4',5-PeCB (126)	0,2-2000	0,999521	1,04	2,30
8	2,3',4,4',5,5'-HxCB (167)	0,2-2000	0,999879	1,12	4,97
9	2,3,3',4,4',5-HxCB (156)	0,2-2000	0,999905	1,13	4,06
10	2,3,3',4,4',5'-HxCB (157)	0,2-2000	0,999998	1,14	3,13
11	3,3',4,4',5,5'-HxCB (169)	0,2-2000	0,999986	1,14	2,61
12	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (189)	0,2-2000	0,999871	1,05	1,49

3.3. Xác định giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ)

LOD được xác định bằng cách bơm 5 dung dịch với nồng độ các chất ¹²C₁₂-PCDD/Fs là 0,025-0,125-0,25 pg/ μ L và ¹²C₁₂-dl-PCBs là 0,2 pg/ μ L. Nồng độ này tương đương với điểm thấp nhất trong đường chuẩn.

Kết quả phân tích thu được cho thấy đã xác định được LOQ chính là điểm thấp nhất trong đường chuẩn vì điểm này đều thỏa mãn các tiêu chí cần đạt: Tất cả các chất phân tích đều có tỉ số S/N > 3; Độ chệch b% < 15%; Độ thu hồi trong khoảng 80-102%; RSD < 10% [18, 19, 20, 21].

Xác định LOD của từng chất phân tích trong mỗi nền mẫu thông qua độ lệch chuẩn (SD) tại điểm khảo sát LOQ theo công thức:

$$LOD = 3,747 \times SD \text{ (n=5, } \alpha=0,01, t=3,747)$$

Kết quả xác định LOD và LOQ cho các đồng loại độc của PCDD/Fs và dl-PCBs được trình bày trong Bảng 3. Giá trị LOD của các đồng loại mục tiêu nằm trong khoảng 0,007-0,076 pg/g (PCDD), 0,007-0,056 pg/g (PCDF) và 0,03-0,05 pg/g (dl-PCB). Tổng TEQ của các mẫu xác định LOD đều nhỏ hơn 0,065 pg WHO₂₀₀₅-TEQ/g (PCDD/Fs và dl-PCBs). Tổng TEQ tại điểm LOQ là 0,285 pg WHO₂₀₀₅-TEQ/g (đối với PCDD/Fs) và 0,026 pg WHO₂₀₀₅-TEQ/g (đối với dl-PCBs), đều thấp hơn 3 lần mức tối đa trong thức ăn chăn nuôi là 0,75 pg WHO₂₀₀₅-TEQ/g (đối với PCDD/Fs) [22]. Kết quả cho thấy phương pháp này phù hợp với tiêu chí phân tích theo quy định của Liên minh châu Âu.

Bảng 3. LOD của các chất phân tích trong các mẫu thức ăn chăn nuôi cho gà, cá, lợn và bò

№	Đồng loại	LOD, pg/g				LOQ, pg/g
		Gà	Cá	Lợn	Bò	
I	PCDD/Fs					
1	2378-TCDD	0,006	0,006	0,007	0,005	0,025
2	12378-PeCDD	0,031	0,019	0,027	0,025	0,125
3	123478-HxCDD	0,030	0,023	0,014	0,013	0,125
4	123678-HxCDD	0,025	0,031	0,018	0,029	0,125
5	123789-HxCDD	0,018	0,011	0,028	0,029	0,125
6	1234678-HpCDD	0,027	0,029	0,013	0,020	0,125
7	OCDD	0,065	0,052	0,076	0,068	0,250
8	2378-TCDF	0,003	0,005	0,007	0,003	0,025
9	12378-PeCDF	0,014	0,013	0,020	0,010	0,125
10	23478-PeCDF	0,029	0,016	0,011	0,016	0,125
11	123478-HxCDF	0,030	0,006	0,005	0,014	0,125
12	123678-HxCDF	0,014	0,006	0,015	0,026	0,125
13	234678-HxCDF	0,010	0,025	0,017	0,019	0,125
14	123789-HxCDF	0,031	0,030	0,017	0,006	0,125
15	1234678-HpCDF	0,016	0,017	0,013	0,011	0,125
16	1234789-HpCDF	0,022	0,020	0,018	0,010	0,125
17	OCDF	0,040	0,056	0,026	0,034	0,250
	Tổng TEQ, pg TEQ/g	0,063	0,045	0,050	0,049	0,285

№	Đồng loại	LOD, pg/g				LOQ, pg/g
		Gà	Cá	Lợn	Bò	
II	dl-PCB					
1	3,4,4',5-TeCB (81)	0,031	0,025	0,049	0,037	0,2
2	3,3',4,4'-TeCB (77)	0,036	0,033	0,028	0,026	0,2
3	2',3,4,4',5-PeCB (123)	0,031	0,026	0,045	0,016	0,2
4	2,3',4,4',5-PeCB (118)	0,050	0,041	0,041	0,037	0,2
5	2,3,4,4',5-PeCB (114)	0,047	0,037	0,036	0,029	0,2
6	2,3,3',4,4'-PeCB (105)	0,044	0,043	0,021	0,031	0,2
7	3,3',4,4',5-PeCB (126)	0,014	0,044	0,048	0,049	0,2
8	2,3',4,4',5,5'-HxCB (167)	0,033	0,035	0,034	0,030	0,2
9	2,3,3',4,4',5-HxCB (156)	0,031	0,045	0,049	0,021	0,2
10	2,3,3',4,4',5'-HxCB (157)	0,047	0,040	0,022	0,036	0,2
11	3,3',4,4',5,5'-HxCB (169)	0,047	0,043	0,050	0,042	0,2
12	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (189)	0,036	0,045	0,023	0,048	0,2
	Tổng TEQ, pg TEQ/g	0,0028	0,0057	0,0063	0,0062	0,026

3.4. Phân tích mẫu thực

Nồng độ của các đồng loại PCDD/Fs và dl-PCBs trong 4 mẫu thức ăn chăn nuôi được trình bày trong Bảng 4 và được minh họa trong Hình 2 và Hình 3. Các đồng loại độc có nồng độ nhỏ hơn LOD thì giá trị sẽ được tính bằng 0.

Kết quả phân tích PCDD/Fs trong 4 loại mẫu thức ăn cho thấy, hầu hết 10 đồng loại độc của furan đều được phát hiện, còn hầu hết đồng loại độc của PCDD không phát hiện ngoại trừ trong mẫu thức ăn cho cá. Trong cả 4 mẫu thức ăn chăn nuôi, 1,2,3,7,8-PeCDF, 1,2,3,4,7,8-HxCDF và 2,3,4,6,7,8-HxCDF là các đồng loại chiếm ưu thế, tiếp theo là OCDD. Riêng mẫu thức ăn chăn nuôi cho cá có phát hiện được tất cả các đồng loại độc của PCDD, tuy nhiên nồng độ không cao. Trong mẫu thức ăn cho gà, hàm lượng OCDD cao hơn các đồng loại khác.

Cả mười hai đồng loại độc của dl-PCBs đều được phát hiện trong 4 mẫu. Riêng hai đồng loại PCB-105 và PCB-118 chiếm hơn 70% tổng nồng độ dl-PCBs trong cả 4 mẫu. PCB-118 là đồng loại nhiều nhất trong cả 4 nền mẫu, có nồng độ cao hơn khoảng 2 lần so với nồng độ PCB-105. Đồng loại độc PCB-169 có nồng độ thấp nhất trong số 12 đồng loại độc. Trong mẫu thức ăn cho gà, nồng độ của PCB-77 là 20,74 pg/g, cao nhất trong tất cả các đồng loại.

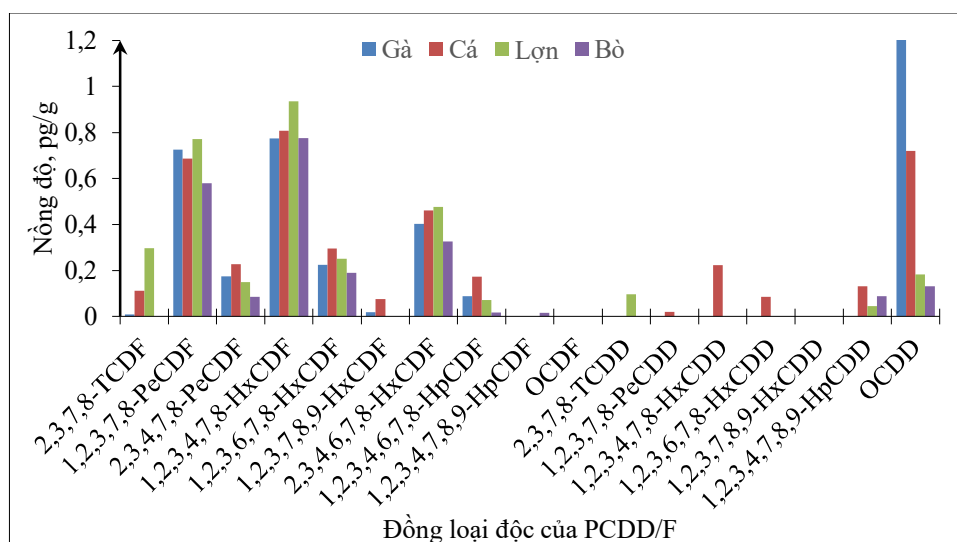
Tổng độ độc TEQ (PCDD/Fs+dl-PCBs) trong các mẫu thức ăn cho gà, cá, lợn và bò lần lượt là 0,269, 0,583, 0,403 và 0,197 pg TEQ/g. Các giá trị này đều nhỏ hơn ngưỡng cho phép của EC là 1,25 pg TEQ/g.

Kết quả cho thấy GC-MS/MS có độ nhạy và độ chọn lọc đối với PCDD/Fs và dl-PCBs ở mức siêu vết rất tốt trong phân tích mẫu thức ăn chăn nuôi.

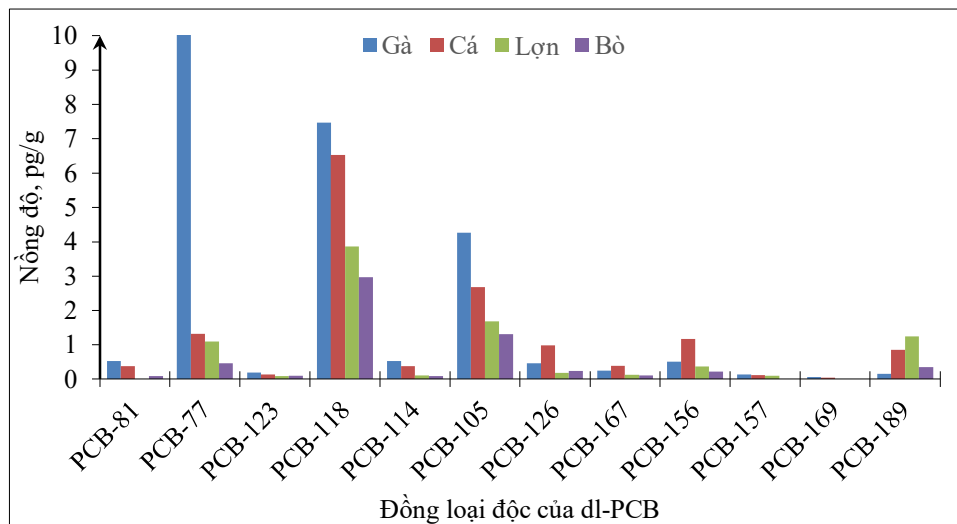
Bảng 4. Nồng độ các chất phân tích trong 4 mẫu thức ăn chăn nuôi

STT	Chất phân tích	Nồng độ, pg/g*			
		Gà	Cá	Lợn	Bò
I	PCDD/Fs				
1	2,3,7,8-TCDF	0,007	1,345	2,012	0
2	1,2,3,7,8-PeCDF	0,725	0,025	0,027	0,579
3	2,3,4,7,8-PeCDF	0,174	0,018	0,021	0,084
4	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,773	0,064	0,101	0,776
5	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,225	0,051	0,102	0,189
6	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,018	0,063	0,101	0
7	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,403	0,046	0,132	0,326
8	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,088	0,026	0,042	0,017
9	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0	0,121	0,119	0,016
10	OCDF	0	0	0,061	0
11	2,3,7,8-TCDD	0	0,279	0,099	0
12	1,2,3,7,8-PeCDD	0	0,139	0,048	0
13	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0	0	0	0
14	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0	0	0	0
15	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0	0	0	0
16	1,2,3,4,7,8,9-HpCDD	0	0	0,155	0,088
17	OCDD	4,691	0	1,512	0,131
	Tổng độ độc PCDD/F, pg TEQ/g	0,219	0,583	0,403	0,173
II	dl-PCBs				
1	3,4,4',5-TeCB (81)	0,522	0,380	0	0,082
2	3,3',4,4'-TeCB (77)	20,744	1,319	1,093	0,453
3	2',3,4,4',5-PeCB (123)	0,183	0,137	0,084	0,095
4	2,3',4,4',5-PeCB (118)	7,467	6,531	3,862	2,965
5	2,3,4,4',5-PeCB (114)	0,522	0,376	0,104	0,082
6	2,3,3',4,4',5-PeCB (105)	4,255	2,682	1,685	1,314
7	3,3',4,4',5-PeCB (126)	0,461	0,980	0,180	0,235
8	2,3',4,4',5,5'-HxCB (167)	0,246	0,393	0,128	0,111
9	2,3,3',4,4',5-HxCB (156)	0,507	1,168	0,361	0,224
10	2,3,3',4,4',5,5'-HxCB (157)	0,138	0,123	0,090	0
11	3,3',4,4',5,5'-HxCB (169)	0,057	0,046	0	0
12	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (189)	0,150	0,855	1,240	0,350
	Tổng độ độc dl-PCB, pg TEQ/g	0,050	0,100	0,018	0,024
	Tổng độ độc (PCDD/F+dl-PCB), pg TEQ/g	0,269	0,683	0,421	0,197

* Các giá trị in “**đậm** và **nghiêng**” là các giá trị lớn hơn LOD và nhỏ hơn LOQ.



Hình 2. Nồng độ các đồng loại độc của PCDD/Fs trong 4 mẫu thức ăn chăn nuôi



Hình 3. Nồng độ các đồng loại độc của dl-PCBs trong 4 mẫu thức ăn chăn nuôi

4. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã xác định được rằng phương pháp GC-MS/MS có độ nhạy, độ chọn lọc cao và độ lặp lại tốt để phân tích PCDD/Fs và dl-PCBs ở mức siêu vết trong mẫu thức ăn chăn nuôi. Giới hạn phát hiện của các chất PCDD/Fs và dl-PCBs tương ứng nằm trong khoảng 0,005-0,076 pg/g và 0,025-0,050 pg/g. Kết quả phân tích mẫu thực cho thấy tổng độ độc của PCDD/Fs+dl-PCB trong các mẫu thức ăn chăn nuôi nằm trong khoảng từ 0,197 pg TEQ/g đến 0,583 pg TEQ/g, đều nằm dưới ngưỡng cho phép của EC là 1,25 pg TEQ/g.

Lời cảm ơn: Bài báo này được thực hiện khuôn khổ đề tài “Xây dựng phương pháp xác định nồng độ dioxin/furan và dl-PCBs trong thức ăn chăn nuôi trên thiết bị sắc ký khí khối phổ 3 tứ cực (GC/MS/MS)” với mã số MT.N2.03/2024 được thực hiện tại Phân viện Hóa - Môi trường, Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. *Stockholm Convention (SC) Persistent Organic Pollutants (POPs)*, United Nations Environment Programme, 22 May 2001 Genève POPs, updated 2015 Feb.
2. Zheng Gene J., Anna OW Leung, Li Ping Jiao, Ming H. Wong. *Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans pollution in China: sources, environmental levels and potential human health impacts*, Environment International, 2008, **34**(7):1050-1061. DOI:10.1016/j.envint.2008.02.011
3. Breivik Knut, Andy Sweetman, Jozef M. Pacyna, Kevin C. Jones, *Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners-a mass balance approach: 2. Emissions*, Science of the Total Environment, 2002, **290**(1-3):199-224. DOI:10.1016/S0048-9697(01)01076-2
4. Breivik Knut, Andy Sweetman, Jozef M. Pacyna, Kevin C. Jones, *Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners-a mass balance approach: 2. Emissions*, Science of the Total Environment, 2002, **290**(1-3):199-224. DOI:10.1016/S0048-9697(01)01076-2
5. Van den Berg Martin, Linda S. Birnbaum, Michael Denison, Mike De Vito, William Farland, Mark Feeley, Heidelore Fiedler et al., *The 2005 World Health Organization reevaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds*, Toxicological Sciences, 2006, **93**(2):223-241. DOI:10.1093/toxsci/kfl055
6. Schecter Arnold, Linda Birnbaum, John J. Ryan, John D. Constable, *Dioxins: An Overview*, Environmental Research, 2006, **101**(3):419-428. DOI:10.1016/j.envres.2005.12.003
7. Focant, Jean-François, Catherine Pirard, Gauthier Eppe, Edwin De Pauw, *Recent advances in mass spectrometric measurement of dioxins*, Journal of Chromatography A, 2005, **1067**(1-2):265-275. DOI:10.1016/j.chroma.2004.10.095
8. Focant Jean-François, Gauthier Eppe, Marie-Louise Scippo, Anne-Cécile Massart, Catherine Pirard, Guy Maghuin-Rogister, Edwin De Pauw, *Comprehensive two-dimensional gas chromatography with isotope dilution time-of-flight mass spectrometry for the measurement of dioxins and polychlorinated biphenyls in foodstuffs: Comparison with other methods*, Journal of Chromatography A, 2005, **1086**(1-2):45-60. DOI:10.1016/j.chroma.2005.05.090

9. Malavia Jessica, F. Javier Santos, M. Teresa Galceran, *Comparison of gas chromatography-ion-trap tandem mass spectrometry systems for the determination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and dioxin-like polychlorinated biphenyls*, Journal of Chromatography A, 2008, **1186**(1-2):302-311. DOI:10.1016/j.chroma.2007.11.089
10. Van Bavel Bert, Dawei Geng, Laura Cherta, Jaime Nácher-Mestre, Tania Portoles, Manuela Ábalos, Jordi Sauló et al. *Atmospheric-pressure chemical ionization tandem mass spectrometry (APGC/MS/MS) an alternative to high-resolution mass spectrometry (HRGC/HRMS) for the determination of dioxins*, Analytical Chemistry, 2015, **87**(17):9047-9053. DOI:10.1021/acs.analchem.5b02264
11. García-Bermejo Ángel, Manuela Ábalos, Jordi Sauló, Esteban Abad, María José González, Belén Gómara. *Triple quadrupole tandem mass spectrometry: A real alternative to high resolution magnetic sector instrument for the analysis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, furans and dioxin-like polychlorinated biphenyls*, Analytica Chimica Acta, 2015, **889**:156-165. DOI:10.1016/j.aca.2015.07.039
12. Organtini Kari L., Liad Haimovici, Karl J. Jobst, Eric J. Reiner, Adam Ladak, Douglas Stevens, Jack W. Cochran, Frank L. Dorma, *Comparison of atmospheric pressure ionization gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry to traditional high-resolution mass spectrometry for the identification and quantification of halogenated dioxins and furans*, Analytical Chemistry, 2015, **87**(15):7902-7908. DOI:10.1021/acs.analchem.5b01705
13. Ábalos Manuela, Cristian I. Cojocariu, Paul Silcock, Dominic Roberts, Diana M. Pemberthy, Jordi Sauló, and Esteban Abad, *Meeting the European Commission performance criteria for the use of triple quadrupole GC-MS/MS as a confirmatory method for PCDD/Fs and dl-PCBs in food and feed samples*, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2016, **408**:3511-3525. DOI:10.1007/s00216-016-9428-9
14. Commission Regulation, *Commission Regulation (EC) No. 589/2014 of 2 June 2014 laying down methods of sampling and analysis for the control of levels of dioxins, dioxin-like PCBs and non-dioxin-like PCBs in certain foodstuffs and repealing Regulation (EU) No 252/2012*, Official Journal of the European Union Legislation (OJEU), 2014, **164**:18-40.
15. Commission Regulation, *Commission Regulation (EC) No. 709/2014 of 20 June 2014 amending as regards the determination of the levels of dioxins polychlorinated biphenyls*, Official Journal of the European Union Legislation (OJEU), 2014, **188**:1-18.

16. L'Homme Benjamin, Georges Scholl, Gauthier Eppe, J-F. Focant, *Validation of a gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry method for confirmatory analysis of dioxins and dioxin-like polychlorobiphenyls in feed following new EU Regulation 709/2014*, Journal of Chromatography A, 2015, **1376**:149-158. DOI:10.1016/j.chroma.2014.12.013
17. BS EN 16215:2020, *Animal feeding stuff: Methods of sampling and analysis - determination of dioxins and dioxin-like PCBs by GC/HRMS and of indicator PCBs by GC/HRMS*, BSI Standards Publication, 31/01/2020.
18. US. EPA Method 1613, *Tetra through octa-chlorinated dioxins and furans by isotopic dilution HRGC/HRMS*, Revision B, 1994.
19. US. EPA Method 1668C, *Chlorinated Biphenyl Congeners in Water, Soil, Sediment, Biosolids, and Tissue by HRGC/HRMS*, 4/2010.
20. SGS AXYS Method 16130, *Determination of 2,3,7,8-Substituted Tetra-through Octa-Chlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Dibenzofurans (CDDs/CDFs) Using Waters and Agilent Gas Chromatography Mass Spectrometry (GC-MS/MS)*, Revision 1.0, 2022.
21. AOAC Official Methods of Analysis, *Guidelines for Standard Method Performance Requirements*, Appendix F, part 2, 2016. DOI:10.1093/9780197610145.005.006
22. Commission Regulation, *Commission Regulation (EC) No. 277/2012 of 28 March 2012 amending Annexes I and II to Directive 2002/32/ EC of the European Parliament and of the Council as regards maximum levels and action thresholds for dioxins and polychlorinated biphenyls*, Official Journal of the European Union Legislation (OJEU), 2012, **320**:18-23.

SUMMARY

DETERMINATION OF DIOXIN/FURAN AND DL-PCB IN ANIMAL FEED USING GAS CHROMATOGRAPHY TRIPLE QUADRUPOLE MASS SPECTROMETRY (GC-MS/MS)

This study presents a method for ultra-trace analysis of polychlorinated dibenzo-p-dioxin/dibenzofuran (PCDD/Fs) and dioxin-like polychlorinated biphenyls (dl-PCBs) in animal feed using gas chromatography triple quadrupole mass spectrometry (GC-MS/MS). The GC-MS/MS system has a good capability to separate the isomers of PCDD/F and dl-CB, with the overlap level of TCDD isomers not exceeding 30%, meeting the analytical requirements of US EPA Method 1613B and 16130. The linear range of the calibration curve is 0.05-40 pg/ μ L for TCDD/F, 0.25-200 pg/ μ L for PeCDD/F-HpCDD/F, 0.5-400 pg/ μ L for OCDD/F, and 0.2-2000

pg/ μ L for dl-PCB. The method demonstrated detection limits of 0.005-0.076 pg/g for PCDD/Fs and 0.025-0.050 pg/g for dl-PCBs. Samples analysis revealed that the total toxic equivalency (TEQ) of PCDD/Fs and dl-PCBs in animal feed samples ranged from 0.197 to 0.418 pg TEQ/g, which is below the maximum allowable limits set by the European Commission for animal feed. These findings validate the applicability of GC-MS/MS as a reliable confirmatory tool for qualifying PCDD/Fs and dl-PCBs in complex feed matrices.

Keywords: *PCDD/F, dl-PCB, Animal feed, GC-MS/MS, Ultra-trace analysis, thức ăn chăn nuôi.*

⁽¹⁾ *Phân viện Hóa - Môi trường, Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga*

Nhận bài ngày 05 tháng 12 năm 2024

Phản biện xong ngày 29 tháng 12 năm 2024

Hoàn thiện ngày 30 tháng 12 năm 2024

Liên hệ: Trần Đình Phiên

Phân viện Hóa - Môi trường, Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga

Số 63 Nguyễn Văn Huyền, Nghĩa Đô, Cầu Giấy, Hà Nội

Điện thoại: 0986342548; Email: phienhvktqs@gmail.com