

Ứng dụng phần mềm AMDIS để xây dựng thư viện phổ cho xác định hóa chất bảo vệ thực vật từ dữ liệu sắc ký khí khối phổ

Phạm Tuấn Linh^{1,2*}, Vũ Đức Lợi³, Nguyễn Thị Thảo⁴, Nguyễn Mai Dương⁵, Nguyễn Hồng Khánh¹, Nguyễn Việt Hoàng¹, Nguyễn Thành Đồng¹

¹Viện Công nghệ Môi trường, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam

²Học viện KH&CN, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam

³Viện Hóa học, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam

⁴Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

⁵Bộ Khoa học và Công nghệ

Ngày nhận bài 29/12/2016, ngày chuyển phản biện 3/1/2017, ngày nhận phản biện 23/1/2017, ngày chấp nhận đăng 25/1/2017

Nghiên cứu trình bày việc xây dựng thư viện phổ cho định tính hóa chất bảo vệ thực vật (BVTV). Từ dữ liệu phổ khối thu được ở chế độ scan trên sắc ký khí khối phổ của hãng Shimadzu (GC/MS), các mảnh khối phổ của các hóa chất BVTV có tỷ lệ tín hiệu so với nhiễu nền cao hơn hoặc bằng 75 được ghi lại và chuyển sang phần mềm AMDIS. Sau khi phần mềm AMDIS hoàn thiện các thông tin này, dữ liệu scan của cả thiết bị GC/MS của hãng Shimadzu và hãng Agilent đều có thể sử dụng được cho việc xác định định tính hóa chất BVTV. Sự giống nhau khi phần mềm so sánh các mảnh phổ đã chứng minh được việc xác định hóa chất BVTV dựa trên sự giống nhau về các mảnh phổ của từng hóa chất BVTV.

Từ khóa: AMDIS, hóa chất BVTV, thư viện phổ.

Chỉ số phân loại: 1.4

Application of AMDIS program for the construction of mass spectral library for pesticide identification from GC/MS scan data

Summary

This paper presents the construction of a mass spectral library for screening of pesticides. Mass spectra of pesticides with the signal to noise ratio ≥ 75 obtained from GC/MS scan data were then transferred to AMDIS program. After the GC/MS scan data were transferred to AMDIS program, both of Shimadzu and Agilent GC/MS scan data can be used for screening of pesticides. The hit lists of mass spectral searches were demonstrated to comprise pesticides of the highly similar chemical nature.

Keywords: AMDIS, mass spectral library, pesticide.

Classification number: 1.4

Đặt vấn đề

AMDIS (Automated Mass Spectral Deconvolution and Identification System) - chương trình tự động tách và định dạng phổ là một phần mềm tiên tiến cho việc định dạng phổ của GC/MS được phát triển bởi Viện Hàn lâm KH&CN Mỹ (NIST). AMDIS giúp cho công tác phân tích dữ liệu scan của GC/MS, đặc biệt đối với các dữ liệu scan phức tạp, thậm chí với ảnh hưởng mạnh của nền dữ liệu cũng như các pic có trùng thời gian lưu. AMDIS không áp dụng khi GC/MS chạy ở chế độ SIM (selected ion monitoring) nhưng là lựa chọn tối ưu cho chế độ chạy scan dữ liệu. AMDIS tự động trích xuất các phổ khối của các chất trong nền phức tạp của dữ liệu scan của GC/MS và sử dụng các phổ được trích xuất này để tìm kiếm sự tương đồng trong dữ liệu phổ có trong thư viện phổ. AMDIS có thể được sử dụng để xây dựng thư viện phổ và được sử dụng cho công tác tìm kiếm cũng như nghiên cứu phân tích các chất được quan tâm [1].

Sau khi thư viện phổ được xây dựng, trước tiên, AMDIS sẽ phân tích đánh giá dữ liệu của tệp scan của GC/MS để tìm kiếm các cấu tử một cách riêng biệt. Mỗi cấu tử được tìm thấy này, sau đó được so sánh

*Tác giả liên hệ: Email: h4472@yahoo.com

với các dữ liệu đã được xây dựng và ghi nhớ trong thư viện phổ để tìm cấu tử người phân tích quan tâm. Dựa trên giá trị được thiết lập, chỉ số tìm kiếm giống nhau giữa chất phân tích và dữ liệu được ghi trong thư viện sẽ được báo cáo trong trường hợp phần mềm tìm thấy sự tương thích. AMDIS sử dụng thư viện phổ, kết hợp với thời gian lưu để định dạng chất phân tích trong dữ liệu scan. AMDIS cũng có thể được sử dụng để người phân tích xây dựng một thư viện phổ cho riêng mình từ dữ liệu của tệp scan GC/MS.

Mục tiêu của nghiên cứu này là xây dựng một thư viện phổ cho hóa chất BVTV để có thể sử dụng cho định dạng dữ liệu tệp scan thu được từ hệ GC/MS của Shimadzu và Agilent - hai hệ thống GC/MS phổ biến nhất tại Việt Nam hiện nay. Thư viện phổ hóa chất BVTV này có thể giúp giảm thời gian xác định hóa chất BVTV từ nền phổ phức tạp thu được từ các tệp dữ liệu scan của GC/MS.

Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

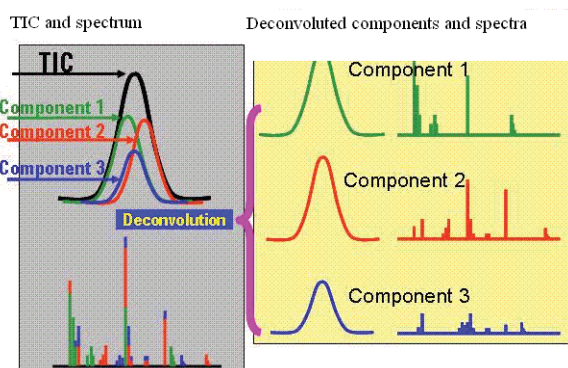
Yêu cầu về phần mềm

Phần mềm AMDIS được tải miễn phí từ trang web của NIST (<http://chemdata.nist.gov/mass-spc/amdis/>) hoặc có thể được sử dụng có sẵn trên hệ GC/MS của Agilent.

Dữ liệu tệp scan của GC/MS thu được từ cả hệ GC/MS của Shimadzu và Agilent.

Quá trình phân lập mảnh phổ

Quá trình phân lập mảnh phổ được biểu diễn khái quát như trong hình 1.



Hình 1: quá trình phân lập mảnh phổ [1]

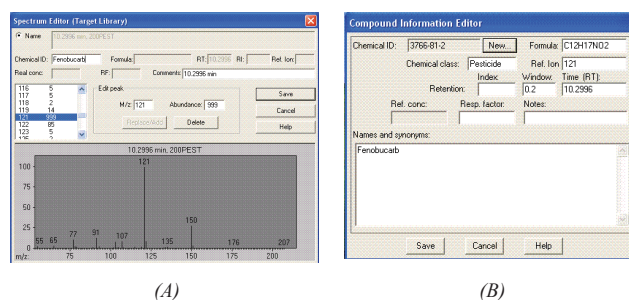
Kết quả và thảo luận

Xây dựng thư viện phổ hóa chất BVTV

Trước tiên, hỗn hợp chuẩn hóa chất BVTV (170

hóa chất BVTV, trong đó 34 hóa chất BVTV không có trong danh sách của các thư viện phổ hiện phổ biến rộng rãi trên thế giới) được phân tích bằng hệ GC/MS ở chế độ scan. Sau khi có được dữ liệu từ tệp scan của GC/MS, tệp dữ liệu này được chạy trên chương trình AMDIS. Dựa trên các dữ liệu phổ thu được từ các chất chuẩn hóa chất BVTV, các dữ liệu của các hóa chất BVTV này được xây dựng. Thư viện phổ hóa chất BVTV được xây dựng lưu trữ thông tin về các hóa chất BVTV cũng như đặc điểm phổ khối của từng chất riêng biệt. Không giống với các thư viện phổ thông dụng khác, thường chỉ có một dữ liệu phổ trên một chất được đưa vào, thư viện phổ được xây dựng riêng biệt này có thể có nhiều hơn một dữ liệu phổ cho một chất phân tích. Mảnh phổ được tìm thấy mà sẽ đại diện cho từng hóa chất BVTV là phổ được phần mềm tìm kiếm và cho kết quả gần đúng nhất đối với mảnh phổ chuẩn được lưu trong thư viện. Việc tìm kiếm dữ liệu trong thư viện phổ được dựa trên cơ sở các mảnh phổ được tìm thấy phải đáp ứng với các tiêu chí đã được thiết lập từ trước như thời gian lưu, cường độ và phần trăm các mảnh phổ phụ tương ứng.

Số lượng các mảnh phổ, thông tin của từng hóa chất BVTV như số CAS, tên của hóa chất BVTV, công thức cấu tạo, các ion phụ và thời gian lưu được ghi/cài/thiết lập trong thư viện phổ thông qua đúng các mảnh phổ và bảng điền thông tin có sẵn trong phần mềm (hình 2-A, B).

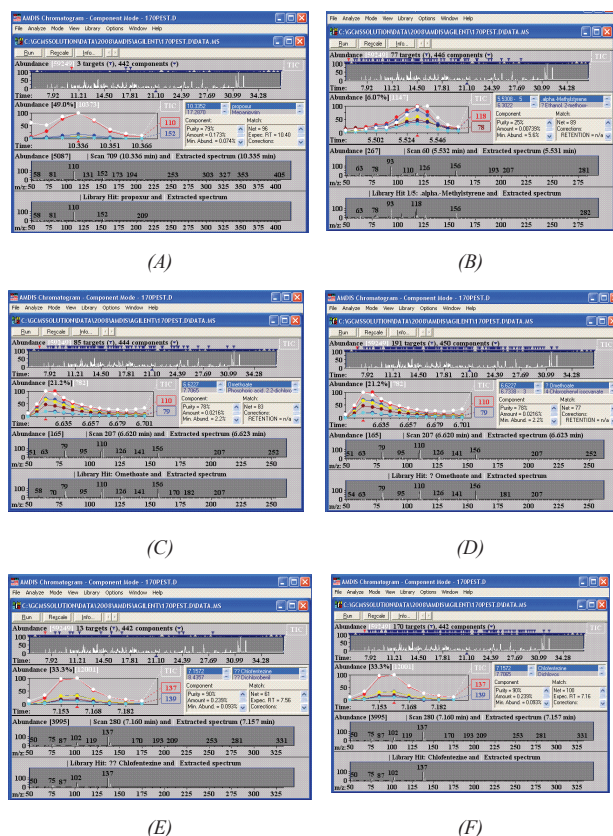


Hình 2: (A) Thiết lập các mảnh phổ cho hóa chất BVTV; (B) Thiết lập các thông tin liên quan tới hóa chất BVTV

So sánh việc xử lý số liệu cho dữ liệu scan GC/MS giữa thư viện phổ mới được thiết lập và các thư viện phổ hiện đang được sử dụng rộng rãi

Các thư viện phổ hiện đang được ứng dụng và sử dụng rộng rãi hiện nay được đưa vào để so sánh với thư viện phổ mà nhóm nghiên cứu tự thiết lập bao gồm: PESTPLUS, NISTEP, NISTFDA, HPRTL và GROBX. Các kết quả của dữ liệu scan của GC/MS

được so sánh thể hiện ở hình 3 A, B, C, D và E. Kết quả tổng hợp các dữ liệu so sánh được thể hiện ở bảng 1.



Hình 3: phân tích đánh giá dữ liệu scan GC/MS của các thư viện (A) PESTPLUS; (B) NISTEP; (C) NISTFDA; (D) HPRTL; (E) GROBX và (F) thư viện do nhóm nghiên cứu phát triển

Bảng 1: so sánh các dữ liệu phân tích thu được từ các thư viện phổ nghiên cứu

Tên thư viện phổ	Tổng các cấu tử được tìm thấy	Tổng các chất quan tâm được tìm thấy	Số lượng chất tìm thấy phù hợp	% chất tìm thấy đúng
PESTPLUS	442	3	2	1
NISTEP	446	77	39	23
NISTFDA	444	85	53	31
HPRTL	450	191	127	74
GROBX	442	13	7	4
Do nhóm nghiên cứu phát triển	442	170	170	100

Giả sử rằng 34 hóa chất BVTV mới (chưa có trong các thư viện phổ có sẵn) đều được tìm thấy trong các thư viện được đưa vào thử nghiệm, như vậy, % chất tìm thấy đúng của các thư viện này là 21, 43, 51, 94 và 24% cho thư viện PESTPLUS, NISTEP, NISTFDA, HPRTL và GROBX. Việc các chất nghiên cứu được tìm thấy ở thư viện phổ do nhóm nghiên cứu phát triển

đạt tỷ lệ cao hơn các thư viện phổ hiện có là do các yếu tố sau: thứ nhất, thư viện phổ được phát triển hoàn toàn cho các hóa chất BVTV, do vậy, các thông tin được cài đặt trong thư viện phổ khiến phần mềm khi chạy sẽ chỉ tìm kiếm thông tin của các hóa chất BVTV này mà không tìm kiếm thông tin của các hóa chất khác có cấu trúc gần giống như vậy; thứ hai, trong khuôn khổ thư viện được phát triển này, nhóm nghiên cứu đã đưa vào thông số thời gian lưu để tăng tính chọn lọc khi phần mềm chạy, với yếu tố thời gian lưu đã làm giảm đáng kể sai số trong trường hợp nhiều chất có cấu trúc và các phân mảnh giống nhau. Kết quả trích xuất trong bảng 1 cũng thể hiện điều này, có thể thấy hầu hết các thư viện đều tìm thấy trên 442 cấu tử, tuy nhiên, số lượng các cấu tử quan tâm được tìm thấy là nhỏ hơn nhiều, dao động từ 3 tới 191 cấu tử. Trong đó, các thư viện PESTPLUS, NISTEP, NISTFDA và GROBX là các thư viện cho các dữ liệu phù hợp nhỏ (tìm kiếm âm) và thư viện HPRTL cho các dữ liệu phù hợp lớn (tìm kiếm dương). Các dữ liệu tìm kiếm âm có khả năng bỏ sót quá trình tìm kiếm chất quan tâm, còn dữ liệu tìm kiếm dương sẽ khiến việc không có sẽ nhận được kết quả là có. Điều này chứng tỏ rằng, sự cần thiết cho xây dựng/thiết lập thư viện riêng cho hóa chất BVTV là xác đáng đối với công tác phân tích và đánh giá hóa chất BVTV.

Kết luận

Thư viện phổ do nhóm nghiên cứu phát triển và xây dựng dựa trên cơ sở phần mềm AMDIS dùng cho việc phân tích đánh giá nhanh dữ liệu scan GC/MS của cả Shimadzu và Agilent đã được hoàn thiện.

Việc thúc đẩy các kỹ thuật phụ trợ cho việc tối ưu hóa quá trình phân tích sử dụng GC/MS là tiền đề cho nhóm nghiên cứu xây dựng phát triển công việc này. Bên cạnh đó, việc ứng dụng công nghệ này còn thúc đẩy quá trình tự động hóa, giảm thời gian cho các nhà phân tích đối với công tác tìm kiếm và giải phổ. Việc phân tích nhanh bằng kỹ thuật GC/MS với sự trợ giúp của các thư viện phổ sẽ tăng hiệu quả làm việc, tăng năng suất mà không làm giảm tính chính xác của quá trình phân tích. Các nghiên cứu tiếp theo sẽ tập trung vào việc ứng dụng thư viện phổ tự thiết lập cùng với các kỹ thuật chuẩn bị mẫu khác nhau cho phân tích nhanh trên thiết bị GC/MS.

Tài liệu tham khảo

[1] <http://www.amdis.net>