

NGHIÊN CỨU XÁC ĐỊNH DƯ LƯỢNG MỘT SỐ HÓA CHẤT BẢO VỆ THỰC VẬT TRÊN RAU XANH BẰNG PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ KHÍ GHÉP NỐI KHỐI PHỔ (GC-MS/MS)

Ngô Thị Mỹ Duyên, Trần Thị Lan Anh, Nguyễn Đăng Giảng Châu*

Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế

*Email: chaundg@hueuni.edu.vn

Ngày nhận bài: 3/6/2019; ngày hoàn thành phản biện: 3/7/2019; ngày duyệt đăng: 02/10/2019

TÓM TẮT

Một quy trình phân tích đồng thời dư lượng 10 HCBVTV thế hệ mới bao gồm fenobucarb, acetochlor, pretilachlor, fipronil, trifloxystrobin, fluaziphos-p-butyl, tebuconazole, cypermethrin và difenoconazole đã được nghiên cứu áp dụng. Quy trình sử dụng phương pháp chiết siêu âm với dung môi acetone, làm sạch bằng cột chiết pha rắn than hoạt tính và florisil, sau đó phân tích bằng thiết bị sắc ký khí ghép nối khối phổ hệ 3 tứ cực. Phương pháp cho giới hạn phát hiện thấp đối với các chất phân tích (dao động từ 1,4 đến 3,6 ng/g, n = 7), độ thu hồi tốt (dao động từ 83 % đến 111 %, n = 5), độ lặp lại tốt (RSD % < 11 %, n = 5) và độ tuyến tính cao ($R^2 > 0,99$). Khi áp dụng thực tế để phân tích các mẫu xà lách và hành lá thu thập tại các khu vực canh tác rau trên địa bàn tỉnh Thừa Thiên Huế đã phát hiện thấy tồn dư ở mức cao của một số HCBVTV, vượt quá giới hạn dư lượng cho phép trong các mẫu hành lá.

Từ khóa: dư lượng, hóa chất bảo vệ thực vật, rau xanh, sắc ký khí ghép nối khối phổ

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Tồn dư hóa chất bảo vệ thực vật trong rau xanh luôn là thước đo chính để đánh giá mức độ an toàn của rau. Nhiều công bố trên thế giới đã cảnh báo những rủi ro sức khỏe cho con người khi bị phơi nhiễm HCBVTV [1, 2]. Để bảo vệ sức khỏe người tiêu dùng cũng như khuyến khích nông nghiệp sạch, Tổ chức nông lương của Liên hợp quốc (FAO) kết hợp với tổ chức Y tế Thế giới (WHO) [3] và chính phủ nhiều quốc gia lớn trên thế giới như Mỹ [4], Canada [5], Úc [6] đã ban hành Mức dư lượng tối đa cho phép (MRL) của HCBVTV trên nông sản. Tuy nhiên, vì những lợi ích to lớn mà HCBVTV mang lại như diệt trừ hiệu quả sâu bệnh, nâng cao năng suất, sản lượng cây trồng, giảm chi phí canh tác, nên việc sử dụng HCBVTV là điều không tránh khỏi.

Nhiều công trình nghiên cứu trên thế giới tập trung xác định, kiểm tra và đánh giá rủi ro dư lượng HCBVTV trong rau xanh, điển hình như: Akoto và cs [7] đã đánh giá nguy cơ rủi ro sức khỏe của dư lượng HCBVTV trong ngô và đậu đũa ở Ejura, Ghana; nhóm nghiên cứu của Chen [8] đã đánh giá dư lượng HCBVTV trong rau, củ quả ở Trung Quốc; hay Mustapha và cs (2017) [9] phân tích dư lượng HCBVTV trong một số loại rau và quả ở Kuwait, v.v.

Ở Việt Nam, nhiều nghiên cứu trong vòng hai thập kỷ trở lại đây cũng cho thấy việc sử dụng cũng như bảo quản, thải loại HCBVTV bừa bãi, không đúng kỹ thuật và thiếu kiểm soát của nông dân trồng rau vẫn diễn ra ở nhiều nơi. Đa số các nghiên cứu này thực hiện ở đồng bằng sông Hồng [10, 11, 12] và đồng bằng sông Cửu Long [13]. Các nghiên cứu này nêu rõ lo ngại về rủi ro cho môi trường và sức khỏe của người dân trong khu vực. Tuy nhiên, cho đến nay, số lượng công trình liên quan đến xác định và đánh giá tồn dư HCBVTV trong rau củ quả ở Việt Nam còn rất hạn chế, đặc biệt là ở khu vực Đồng bằng duyên hải miền Trung. Năm 2017, Châu và nnk [14] đã xây dựng thành công quy trình phân tích đồng thời hỗn hợp các HCBVTV nghiên cứu trên nền mẫu hành lá, song chưa được áp dụng vào thực tế cho vùng khảo sát.

Chính vì vậy, nghiên cứu này nhằm mục đích áp dụng quy trình đã công bố của Châu và nnk [14] vào thực tế để bước đầu phân tích dư lượng 10 HCBVTV thế hệ mới bao gồm fenobucarb, acetochlor, pretilachlor, fipronil, trifloxystrobin, fluazifop-p-butyl, tebuconazole, cypermethrin và difenoconazole trong một số mẫu xà lách và hành lá thu thập ở Tỉnh Thừa Thiên Huế, đồng thời nêu lên cảnh báo (nếu có) cho người tiêu dùng rau xanh hiện nay trên địa bàn nghiên cứu.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. HCBVTV nghiên cứu

Mười HCBVTV được lựa chọn cho nghiên cứu này bao gồm fenobucarb, acetochlor, fipronil, fluazifop-p-butyl, pretilachlor, isoprothiolane, trifloxystrobin, tebuconazole, cypermethrin, difenoconazole. Đây là những hoạt chất được sử dụng nhiều trong canh tác rau xanh trên địa bàn tỉnh Thừa Thiên Huế (dựa vào số liệu phỏng vấn nông hộ, số liệu không đưa ra ở đây), đồng thời có thể phân tích được bằng phương pháp sắc ký khí. Delta-hexachlorocyclohexan (δ -HCH) được sử dụng làm chất đồng hành.

2.2. Lấy mẫu

Tiến hành lấy mẫu rau xà lách (8 mẫu ở 8 hộ gia đình) tại xã Quảng Thành và hành lá (14 mẫu ở đồng) tại phường Hương An thuộc tỉnh Thừa Thiên Huế vào tháng 6 và tháng 7 năm 2018. Các loại rau được nghiên cứu là những loại rau được canh tác và tiêu thụ nhiều ở khu vực nghiên cứu. Lấy mẫu vào thời điểm nông dân thu hoạch

(thường là buổi chiều, chuẩn bị bán cho người tiêu dùng vào sáng sớm hôm sau). Mỗi mẫu rau lấy 0,5 kg, được gói trong giấy nhôm chuyên dụng. Sau khi đem về phòng thí nghiệm, tiến hành loại bỏ vật chất thô. Mẫu rau được bảo quản trong tủ lạnh sâu (-20 °C) cho đến khi phân tích.

2.3. Dụng cụ, thiết bị và hóa chất

Nghiên cứu này sử dụng các thiết bị sau: máy phân tích sắc ký khí ghép nối 2 lần khối phổ hệ 3 tứ cực GC-MS TQ8040 (Shimadzu, Nhật Bản) với cột mao quản Rtx-CLpesticides (30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m, Restek, Mỹ), khí mang Helium độ tinh khiết 99,9995%; máy xay cầm tay bằng kim loại để đồng nhất hóa mẫu (Philips, Hà Lan); máy siêu âm (Power Sonic 420, Hàn Quốc); thiết bị cô quay chân không (Buchi, Thụy Sĩ).

Các hóa chất sử dụng đều thuộc loại tinh khiết dùng cho phân tích sắc ký của các hãng Merck (Đức), Sigma Aldrich (Mỹ), J.T. Baker (Hà Lan), bao gồm: n-hexane, toluene, acetone, Na₂SO₄ khan, than hoạt tính; cột chiết pha rắn ENVI-florisil Supelclean (500 mg/3 mL, Sigma Aldrich, Mỹ); giấy lọc sợi thủy tinh (47 mm, cỡ lỗ 1,6 μ m, Whatman, Anh). Các chất chuẩn độ tinh khiết > 97% được cấp chứng chỉ (Sigma Aldrich, USA) gồm 10 HCBVTV nghiên cứu, chất đồng hành δ -HCH, 2 chất nội chuẩn (IS) florene-D10 và phenanthrene-D10 độ tinh khiết > 97% của Sigma Aldrich (Mỹ). Các dung dịch chuẩn gốc (1000 μ g/mL) được chuẩn bị trong acetone, các dung dịch làm việc được chuẩn bị trong toluene và bảo quản ở -20 °C không quá 2 tháng.

2.4. Phương pháp phân tích

Áp dụng quy trình xử lý mẫu và phân tích đã được phát triển của Châu và cs [14] để phân tích hàm lượng HCBVTV trong xà lách và hành lá, cụ thể như sau: Mẫu rau sau khi loại bỏ phần rễ, đất và các vật chất thô thì được thái nhỏ, băm nhuyễn; cân 5 g mẫu rau cho vào cốc thủy tinh 250 mL, thêm 500 ng chất đồng hành δ -HCH và đợi trong 30 phút để chất đồng hành có thời gian phân tán đều vào mẫu rau; tiếp đó, thêm 60 mL acetone, 30 g Na₂SO₄ vào và tiến hành đồng nhất hóa mẫu bằng máy xay cầm tay. Mẫu sau đó được chiết siêu âm trong 15 phút rồi lọc bỏ phần bã rắn; dịch chiết được làm sạch lần 1 qua cột than hoạt tính (1 g/6 mL) với hệ dung môi rửa giải là 20 mL acetone:toluene (1:1, v:v); Dịch rửa giải được cô cạn về 1 mL bằng thiết bị cô cất quay chân không trước khi được làm sạch lần 2 qua cột florisil (0,5 g/3 mL) với hệ dung môi rửa giải là 20 mL acetone:n-hexane (1:5, v:v). Dịch rửa giải sau khi được cô quay chân không đến gần khô thì chuyển sang vial loại 2 mL chứa sẵn 100 ng nội chuẩn phenanthren-D10, sau đó định mức về 1 mL bằng toluen và bơm vào thiết bị GC-MS/MS.

Các điều kiện tách sắc ký cụ thể như sau: Nhiệt độ buồng bơm mẫu 250 °C; chế độ bơm không chia dòng; tốc độ dòng 1,5 mL/phút; thể tích bơm mẫu 3 μ L; Chương

Nghiên cứu xác định dư lượng một số hóa chất bảo vệ thực vật trên rau xanh bằng phương pháp sắc ký khí ...

trình nhiệt độ cột: nhiệt độ đầu 70 °C giữ trong 1 phút, tăng lên 180 °C với tốc độ 10 °C/phút, tiếp tục tăng lên 195 °C với tốc độ 5 °C/phút, lên 219 °C với tốc độ 8 °C/phút và giữ trong 5 phút, tăng tiếp lên 240 °C với tốc độ 3 °C/phút và cuối cùng tăng 10 °C/phút lên 280 °C và giữ trong 6 phút. Việc định tính và định lượng được thực hiện ở thiết bị phổ khối với bộ phân tích khối 3 tứ cực ở các điều kiện: nhiệt độ nguồn ion hóa 230 °C; nhiệt độ interface: 250 °C.

Hàm lượng HCBVTV trong các loại rau khảo sát được tính theo ng/g ướt.

2.5. Phương pháp kiểm soát chất lượng của phương pháp phân tích

Độ tin cậy của phương pháp được đánh giá dựa vào khoảng tuyến tính, giới hạn phát hiện của phương pháp (MDL), độ đúng (đánh giá qua độ thu hồi, Rev %) và độ lặp lại (đánh giá qua độ lệch chuẩn tương đối, RSD %).

Tiến hành xây dựng đường chuẩn của các HCBVTV nghiên cứu và chất đồng hành δ -HCH ở 6 mức nồng độ từ 10 ng/g đến 2000 ng/g trên nền mẫu hành lá (hành lá không được phun HCBVTV được xem là mẫu trắng/blank). Nồng độ chất phân tích được định lượng bằng phương pháp đường chuẩn sử dụng chất nội chuẩn. Giới hạn phát hiện của phương pháp (MDL) đối với các HCBVTV nghiên cứu và δ -HCH được xác định bằng việc phân tích 7 mẫu hành lá (pha nền) được thêm chuẩn 10 ng/g, sau đó giá trị MDL được tính như sau: $MDL = 3.14 \times SD$ (3.14 là giá trị t một phía (one tail) ở mức ý nghĩa 99% với bậc tự do = $7 - 1 = 6$) [15]. Độ đúng (thể hiện qua Rev%) và độ lặp lại (thể hiện qua RSD%) của phương pháp và được xác định bằng việc phân tích lặp lại 5 mẫu xà lách và 5 mẫu hành lá (mẫu trắng) được thêm chuẩn ở 2 mức 20 ng/g các chất nghiên cứu. Phương pháp đạt được độ đúng tốt khi Rev nằm trong khoảng 60% đến 140%, và đạt được độ lặp lại tốt khi $RSD < 20\%$ [16].

Chất đồng hành δ -HCH được thêm vào từ đầu quy trình phân tích để đánh giá hiệu quả chiết HCBVTV từ mẫu. Hiệu quả chiết được chấp nhận là tốt khi độ thu hồi chất đồng hành dao động trong khoảng 70% đến 120%.

2.6. Phương pháp xử lý số liệu thực nghiệm

Kết quả phân tích sắc ký được xử lý bằng phần mềm LabSolutions (GCMS Solution - Shimadzu); số liệu thực nghiệm được xử lý theo phương pháp thống kê, sử dụng phần mềm Excel 2010.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kiểm soát chất lượng phương pháp phân tích

3.1.1. Giới hạn phát hiện của phương pháp và đường chuẩn đối với các HCBVTV nghiên cứu và chất đồng hành δ -HCH

Kết quả ở Bảng 1 cho thấy, phương pháp có giới hạn phát hiện (MDL) thấp đối với các chất phân tích, các giá trị MDL giao động trong khoảng từ 1,4 ng/g (δ -HCH) đến 3,6 ng/g (cypermethrin). Các đường chuẩn thu được đều có hệ số xác định R^2 tốt ($> 0,99$). Điều này chứng tỏ phương pháp phân tích có độ nhạy cao và có tương quan tuyến tính tốt giữa đáp ứng sắc ký và nồng độ chất phân tích (đối với tất cả các HCBVTV nghiên cứu).

Bảng 1. Giới hạn phát hiện của phương pháp (MDL) và phương trình đường chuẩn đối với các chất phân tích

STT	Tên chất	Phương trình đường chuẩn	Hệ số xác định (R^2)	MDL (ng/g) (n = 7)
1	Fenobucarb	$y = 0,0006x - 0,0022$	0,9980	2,0
2	Acetachlor	$y = 0,0004x - 0,0071$	0,9986	2,6
3	Pretilachlor	$y = 0,0026x - 0,0378$	0,9995	2,1
4	Fipronil	$y = 0,0002x - 0,0067$	0,9994	1,8
5	Fluazifop-p-butyl	$y = 0,0007x - 0,0230$	0,9995	2,4
6	Isoprothiolane	$y = 0,0006x - 0,0095$	0,9995	2,8
7	Trifloxysorbin	$y = 0,0009x - 0,0204$	0,9997	2,4
8	Terbuconazole	$y = 0,0004x - 0,0131$	0,9987	2,2
9	Cypermethrin	$y = 0,0005x + 0,0156$	0,9992	3,6
10	Difenoconazole	$y = 0,0003x - 0,0136$	0,9995	3,1
11	δ -HCH	$y = 0,0005x - 0,0002$	0,9995	1,4

3.1.2. Độ đúng và độ lặp lại của phương pháp phân tích

Kết quả trình bày ở Bảng 2 cho thấy phương pháp đạt được độ đúng tốt với các chất nghiên cứu (Rev) dao động từ 83 % đến 111 %) trên cả 2 nền mẫu xà lách và hành lá. Phương pháp cũng có độ lặp lại rất tốt với giá trị RSD% thu được đều $< 11\%$.

Bảng 2. Độ lặp lại và độ đúng của phương pháp phân tích các HCBVTV trên nền mẫu xà lách và hành lá ở mức thêm chuẩn 20 ng/g đối với từng chất phân tích

STT	Tên chất	Xà lách (n = 5)		Hành lá (n = 5)	
		Rev (%)	RSD (%)	Rev (%)	RSD (%)
1	Fenobucarb	91,3	9,1	92,3	9,2
2	Acetachlor	103,3	7,4	89,7	10,6
3	Fipronil	111,3	8,2	100,0	9,5
4	Pretilachlor	97,0	6,4	90,3	8,0
5	Isoprothiolane	89,0	10,3	88,0	8,0
6	Fluazifop-p-butyl	86,3	8,8	89,3	7,3
7	Trifloxysorbin	86,0	7,6	88,0	8,0

Nghiên cứu xác định dư lượng một số hóa chất bảo vệ thực vật trên rau xanh bằng phương pháp sắc ký khí ...

8	Terbuconazole	83,7	9,7	83,3	7,8
9	Cypermethrin	87,0	9,4	85,0	6,2
10	Difenoconazole	83,0	7,9	87,3	6,9
11	δ -HCH	93,0	9,7	84,3	8,4

3.2. Dư lượng HCBVTV trong cây xà lách và hành lá

Hiệu suất thu hồi chất đồng hành δ -HCH của tất cả các mẫu rau xà lách và hành đều đạt trong khoảng từ 70% đến 120%, điều đó chứng tỏ quá trình chiết HCBVTV trong các mẫu là tốt.

- Mẫu xà lách:

Kết quả phân tích dư lượng HCBVTV trong 8 mẫu xà lách ở xã Quảng Thành được trình bày ở bảng 3.

Bảng 3. Dư lượng các HCBVTV trong các mẫu xà lách ở xã Quảng Thành, tỉnh Thừa Thiên Huế

Tên mẫu	Dư lượng (ng/g)									
	Fen	Ace	Fip	Pre	Flu	Iso	Tri	Ter	Cyp	Dif
Xà lách 1	-	-	-	-	-	-	-	-	21,7	-
Xà lách 2	-	-	-	-	-	-	-	-	35,6	-
Xà lách 3	-	-	-	-	-	-	-	-	13,2	-
Xà lách 4	-	-	-	-	-	-	-	-	21,3	-
Xà lách 5	-	-	-	-	-	-	-	-	23,2	-
Xà lách 6	-	-	-	4,9	3,6	-	-	-	67,0	-
Xà lách 7	-	-	-	-	-	-	-	-	12,3	-
Xà lách 8	-	-	-	-	-	-	-	-	38,7	-
MRL (ng/g) [3]	10	20	10	10	3000	100	50	5000	700	2000

Ghi chú: “-” : < MDL

Fen: Fenobucarb; *Ace:* Acetochlor; *Fip:* Fipronil; *Pre:* Pretilachlor; *Iso:* isoprothiolane; *Flu:* Fluazifop-p-butyl; *Iso:* Isoprothiolane; *Tri:* Trifloxysorbin; *Te:* Terbuconazole; *Cyp:* cypermethrin; *Dif:* Difenoconazole., MRL: dư lượng tối đa cho phép (Maximum residue level)

Từ kết quả Bảng 3 cho thấy trong 10 loại HCBVTV nghiên cứu thì chỉ có thuốc trừ sâu cypermethrin được tìm thấy trong cả 8 mẫu xà lách với nồng độ dao động từ 12,3 đến 67,0 ng/g. Điều này cũng chứng minh rằng cypermethrin là một trong những thuốc trừ sâu được sử dụng nhiều trong quá trình canh tác xà lách ở khu vực nghiên cứu. Tuy nhiên, khi so sánh với mức dư lượng tối đa cho phép (MRL) đối với cypermethrin do Tổ chức CODEX quy định đối với rau ăn lá (≤ 700 ng/g) thì mức dư lượng này chưa đáng lo ngại.

Trong khi đó, có hai loại thuốc trừ cỏ được phát hiện thấy ở trong mẫu Xà lách 6 là pretilachlor và fluazifop-p-butyl ở mức nồng độ thấp, tương ứng là 4,9 và 3,5 ng/g

và đều thấp hơn giá trị MRL đối với pretilachlor (quy định ≤ 10 ng/g) và fluazifop-p-butyl (quy định ≤ 3000 ng/g).

- **Mẫu hành lá:**

Kết quả phân tích dư lượng 10 HCBVTV trong 14 mẫu hành lá ở xã Hương An được trình bày ở bảng 4.

Bảng 4. Dư lượng các HCBVTV trong các mẫu hành lá tại xã Hương An tỉnh Thừa Thiên Huế

Tên mẫu	Dư lượng (ng/g)									
	Fen	Ace	Fip	Pre	Flu	Iso	Tri	Ter	Cyp	Dif
Hành 1	-	-	20,9	-	-	-	337,8	1374,2	1381,2	16,8
Hành 2	-	-	22,6	-	-	-	593,0	3594,1	104,94	629,7
Hành 3	-	-	132,9	-	-	-	-	64,1	2501,8	4370,8
Hành 4	-	-	146,0	-	-	-	-	326,4	99,0	1440,5
Hành 5	-	1715,8	-	-	-	-	-	585,64	1475,4	507,7
Hành 6	-	-	53,4	-	-	-	-	8,5	50,5	18,1
Hành 7	-	-	-	-	-	-	-	-	11860,0	39,2
Hành 8	-	2,8	95,1	-	16,2	10,9	17,2	-	45,9	10,8
Hành 9	82,7	-	20,3	92,7	-	-	17,5	54,8	11569,0	97,2
Hành 10	-	-	-	-	31,1	16,8	-	24,4	265,4	20,1
Hành 11	-	-	75,3	-	-	-	-	6,2	857,3	26,8
Hành 12	-	-	94,0	-	-	29,2	29,2	165,5	79,5	33,5
Hành 13	-	-	64,2	4,7	-	-	-	52,1	671,5	23,0
Hành 14	-	-	-	29,3	9,9	25,5	25,6	78,4	277,4	38,1
MRL (ng/g) [3]	10	20	10	10	3000	100	50	5000	700	2000

Ghi chú: “-” : < MDL

Fen: Fenobucarb; *Ace:* Acetochlor; *Fip:* Fipronil; *Pre:* Pretilachlor; *Iso:* isoprothiolane; *Flu:* Fluazifop-p-butyl; *Iso:* Isoprothiolane; *Tri:* Trifloxysorbin; *Te:* Terbuconazole; *Cyp:* cypermethrin; *Dif:* Difenoconazole, MRL: dư lượng tối đa cho phép (Maximum residue level)

Kết quả ở bảng 4 cho thấy tất cả các mẫu hành lá phân tích đều bị nhiễm đồng thời ít nhất 2 HCBVTV, trong đó có 3 mẫu phát hiện đồng thời dư lượng của 7 loại hoạt chất, 1 mẫu phát hiện dư lượng của 6 hoạt chất.

Thuốc trừ sâu cypermethrin có mặt trong tất cả các mẫu hành lá với nồng độ dao động trong khoảng từ 45,0 ng/g đến 11806 ng/g, trong đó dư lượng cypermethrin cao nhất được tìm thấy ở mẫu Hành 9. So với giá trị MRL quy định đối với cypermethrin trong rau lá (700 ng/g) thì hàm lượng này vượt gấp 17 lần so với mức

Nghiên cứu xác định dư lượng một số hóa chất bảo vệ thực vật trên rau xanh bằng phương pháp sắc ký khí ...

cho phép. Ngoài ra, có đến 6/14 mẫu hành lá phát hiện dư lượng cypermethrin vượt mức cho phép.

Thuốc trừ nấm bệnh difenoconazole cũng được tìm thấy ở tất cả các mẫu hành lá. Dư lượng cao nhất của difenoconazole phát hiện được là 4370,8 ng/g trong mẫu Hành 3. So với giá trị MRL của difenoconazole trong rau ăn lá nói chung (các loại rau họ bắp cải, rau xà lách) là 2000 ng/g thì hàm lượng phát hiện này gấp hơn 2 lần so với giá trị tối đa cho phép. Các mẫu còn lại dù phát hiện ra tồn dư difenoconazole, nhưng đều dưới mức giá trị MRL.

Đối với thuốc trừ sâu fipronil, hoạt chất này có mặt ở 10/14 mẫu hành lá phân tích với mức dư lượng dao động từ 20,3 ng/g đến 146,0 ng/g và đều vượt giá trị MRL của fipronil trong rau ăn lá (quy định ≤ 20 ng/g). Ngoài ra, có 2 mẫu phát hiện dư lượng pretilachlor vượt mức MRL, 2 mẫu có dư lượng trifloxystrobin, 1 mẫu có dư lượng fenobucarb và 1 mẫu có dư lượng acetochlor vượt mức MRL tương ứng.

Trong các HCBVTV còn lại, thuốc trừ nấm bệnh tebuconazole cũng được phát hiện thấy với tần suất cao (12/14 mẫu), tuy nhiên dư lượng tìm thấy đều thấp dưới giá trị MRL của tebuconazole (quy định ≤ 5000 ng/g).

Nhìn chung, dư lượng các HCBVTV phân tích trong hành lá ở mức đáng lo ngại do phát hiện được đồng thời của nhiều HCBVTV vượt mức cho phép. Điều này cho phép nhận định rằng hoặc người nông dân đã không áp dụng đúng thời gian cách ly HCBVTV sau khi phun, hoặc họ đã phun thuốc quá liều lượng so với hướng dẫn, dẫn đến tồn dư HCBVTV ở mức cao, gây nguy cơ rủi ro sức khỏe cho người tiêu dùng hành lá.

4. KẾT LUẬN

Phương pháp phân tích GC-MS/MS ba tứ cực với các điều kiện thí nghiệm thích hợp cho phép phân tích đồng dư lượng 10 HCBVTV (fenobucarb, acetochlor, pretilachlor, fipronil, trifloxystrobin, fluaziphos-p-butyl, tebuconazole, cypermethrin và difenoconazole) trong rau xanh với độ tin cậy cao (giới hạn phát hiện thấp, độ đúng, độ lặp lại và độ tuyến tính tốt).

Đã phát hiện dư lượng cao của cypermethrin, fipronil và difenoconazole trong các mẫu hành lá. Có dư lượng cypermethrin, difenoconazole vượt lần lượt 17 lần, 2 lần mức cho phép. Do vậy, có thể lo lắng về rủi ro sức khỏe cho người tiêu dùng khi sử dụng hành lá – là một loại gia vị rất phổ biến trong bữa ăn người Việt. Từ đó, cần thực hiện chương trình quan trắc trên diện rộng về mức dư lượng các HCBVTV trong rau xanh.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia Việt Nam (NAFOSTED) trong đề tài mã số 104.04-2017.43.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Ikpesu TO, Ariyo AB (2013). Health Implication of Excessive Use and Abuse of Pesticides by the Rural Dwellers in Developing. *Greener Journal of Environment Management and Public Safety* 2(5):180-188.
- [2]. Alavanja MC, Hoppin JA, Kamel F (2004). Health effects of chronic pesticide exposure: cancer and neurotoxicity. *Annu Rev Public Health* 25:155-97.
- [3]. Codex Alimentarius (2019). Pesticide Residues in Food and Feed. Truy cập tại: <http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/standards/pestres/pesticides/en/>, ngày truy cập 2/5/2019
- [4]. Canada MRL database (2012). Truy cập tại: <http://pr-rp.hc-sc.gc.ca/mrl-lrm/index-eng.php>, ngày truy cập: 25/5/2019
- [5]. Australia MRL database (2018). Truy cập tại: <https://www.legislation.gov.au/Details/F2018C00918>, ngày truy cập: 2/5/2019
- [6]. Akoto O, Andoh H, Darko G, Eshun K, Osei-Fosu P (2013). Health risk assessment of pesticides residue in maize and cowpea from Ejura, Ghana, *Chemosphere* 92(1):67–73.
- [7]. Chen C, Yongzhong Q, Qiong C, Chuanjiang T, Chuanyong L, Yun LC et al. (2011). Evaluation of pesticide residues in fruits and vegetables from Xiamen, China. *Food Control* 2(7):1114- 1120
- [8]. Mustapha F and Jallow A (2017). Monitoring of Pesticide Residues in Commonly Used Fruits and Vegetables in Kuwait. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 14:833-845
- [9]. Thuy P T, Van Geluwe S, Nguyen VA, Van der Bruggen B. (2012). Current pesticide practices and environmental issues in Vietnam: management challenges for sustainable use of pesticides for tropical crops in (South-East) Asia to avoid environmental pollution. *Journal of Material Cycles and Waste Management* 14:379-387
- [10]. Huong PTT, Everaarts AP, Neeteson JJ, Struik PC (2013). Vegetable production in the Red River Delta of Vietnam. I. Opportunities and constraints, *NJAS –Wageningen Journal of Life Sciences* 67: 27– 36
- [11]. Hoi PV, Mol APJ, Oosterveer P, van den Brink PV, Huong PTM (2016). Pesticide use in Vietnamese vegetable production: a 10-year study, *International Journal of Agricultural Sustainability*, doi: 10.1080/14735903.2015.1134395.
- [12]. Bùi Thị Nga và Phạm Quốc Việt (2010). Hiện trạng sản xuất và lưu tồn thuốc trừ sâu trong đất, nước trên rau xà lách xoong (*Nasturtium officinale*) tại xã Thuận An, huyện Bình Minh, tỉnh Vĩnh Long. *Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ*. 14: 278-287.

Nghiên cứu xác định dư lượng một số hóa chất bảo vệ thực vật trên rau xanh bằng phương pháp sắc ký khí ...

- [13]. Chau NDG, Quang HM, Long HT (2017). Study on gas chromatographic quantification of currently used pesticides in onion leaves. Analytica Conference proceeding 2017, Hà Nội, pp. 221 – 230.
- [14]. USA MRL database (2019). Truy cập tại: https://www.ecfr.gov/cgi-bin/text-idx?SID=652f6661f1c740545053c400dfe56616&node=pt40.24.180&rgn=div5#se40.26.180_1249. Truy cập ngày: 2/5/2019
- [15]. US EPA (2016). Definition and Procedure for the determination of the Method Detection Limit, Revision 2. Truy cập tại: https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-12/documents/mdl-procedure_rev2_12-13-2016.pdf, ngày truy cập: 25/5/2019
- [16]. European Commission (2007). Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues and analysis in food and feed, SANTE/11813/2017

PRELIMINARY DETERMINATION OF SOME PESTICIDES IN VEGETABLES USING GAS CHROMATOGRAPHY – TANDEM MASS SPECTROMETRY TRIPLE QUADRUPOLE (GC-MS/MS)

Ngo Thi My Duyen, Tran Thi Lan Anh, Nguyen Dang Giang Chau*

Faculty of Chemistry, University of Sciences, Hue University

*Email: chaundg@hueuni.edu.vn

ABSTRACT

A multi-residue analytical method for quantification of ten new-generation pesticides including fenobucarb, acetochlor, pretilachlor, fipronil, trifloxystrobin, fluaziphos-p-butyl, tebuconazole, cypermethrin and difenoconazole was validated and applied. The studied pesticides were extracted using ultrasonic solvent extraction with acetone, cleaned-up by activated carbon and florisil solid phase extraction, and analyzed by gas chromatography tandem massspectrometry with triple quadrupole system. The method yielded low method detection limit (MLD) for studied pesticides, fluctuated from 1.4 ng/g to 3.6 ng/g (n = 7), good trueness (recoveries in the range from 83 % to 111 %, n = 5), good repeatability (RSD % < 11 %, n = 5) and good linearity ($R^2 > 0.99$). The method was successfully used to quantify the pesticide residues in lettuce and green onion samples collected in Thua Thien Hue province, Central Vietnam, of which a high degree of pesticide contamination was pointed out for green onion samples.

Keywords: residue, pesticides, vegetables, chromatography – mass spectrometry.



Nguyễn Đăng Giáng Châu sinh năm 1985 tại Huế. Bà nhận học vị tiến sĩ chuyên ngành Khoa học Nông nghiệp tại Trường Đại học Bonn, CHLB Đức năm 2015. Hiện bà đang là giảng viên tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế.

Lĩnh vực nghiên cứu: Phát triển phương pháp phân tích sắc ký để phân tích các hợp chất hữu cơ; Phân tích và đánh giá dư lượng hóa chất bảo vệ thực vật, thuốc kháng sinh trong các đối tượng môi trường khác nhau; Quan trắc và đánh giá chất lượng nước; Đánh giá rủi ro môi trường và rủi ro sức khỏe con người.

