

## PHÂN TÍCH TỒN DƯ HÓA CHẤT BẢO VỆ THỰC VẬT THỂ HỆ MỚI TRONG MỘT SỐ MẪU NÔNG SẢN ÁP DỤNG KỸ THUẬT CHIẾT QuEChERS

Lê Thị Nguyệt<sup>1</sup>, Nguyễn Thị Kim Hậu<sup>1</sup>, Huỳnh Thị Quyên<sup>1</sup>, Nguyễn Đình Cát Anh<sup>1</sup>,  
Nguyễn Thị Thanh Huyền<sup>1</sup>, Trần Ngọc Diễm<sup>1</sup>, Lê Minh Nhật<sup>1</sup>, Phan Thị Ngọc Hà<sup>2</sup>,  
Huỳnh Thị Túy Ngọc<sup>2</sup>, Nguyễn Đăng Giáng Châu<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế

<sup>2</sup>Trung tâm Kiểm nghiệm tỉnh Gia Lai

<sup>3</sup>Trung tâm Kiểm nghiệm Thuốc, Mỹ phẩm, Thực phẩm Thừa Thiên Huế

\*Email: chaundg@hueuni.edu.vn

*Ngày nhận bài: 27/11/2024; ngày hoàn thành phản biện: 4/12/2024; ngày duyệt đăng: 20/3/2025*

### TÓM TẮT

Nghiên cứu này tập trung vào phân tích dư lượng 05 HCBVTV thể hệ mới trong một số nông sản thu thập trên địa bàn tỉnh Thừa Thiên Huế bằng cách áp dụng kỹ thuật chiết QuEChERS kết hợp phân tích bằng sắc ký khí ghép nối khối phổ (GC-MS). Phương pháp có giới hạn phát hiện (LOD) thấp (5 µg/kg), độ đúng đối với cả 05 chất ở nồng độ thêm chuẩn 250 µg/kg đạt 70 – 120 % với RSD < 20% (thỏa mãn yêu cầu theo quy định ở SANTE/11813/2017). Nghiên cứu sau đó đã áp dụng thành công phương pháp này để phân tích đồng thời 05 HCBVTV trong 57 mẫu nông sản (rau xanh, cà chua, dưa leo, gạo) thu thập được ở các chợ trên địa bàn Tỉnh Thừa Thiên Huế. Kết quả cho thấy 05 HCBVTV nghiên cứu được tìm thấy trong 11/57 loại mẫu thu thập, trong đó cá biệt có mẫu nhiễm đồng thời 3/5 chất. Nghiên cứu góp phần cảnh báo về sự ô nhiễm HCBVTV trong nông sản trên thị trường của tỉnh Thừa Thiên Huế.

**Từ khóa:** Hóa chất bảo vệ thực vật, QuEChERS, GC-MS, nông sản, an toàn thực phẩm.

### 1. MỞ ĐẦU

Hóa chất bảo vệ thực vật (HCBVTV) được sử dụng rộng rãi trong sản xuất nông nghiệp hiện đại, là một cách hiệu quả và tiết kiệm để nâng cao chất lượng và số lượng sản lượng, đảm bảo an ninh lương thực cho dân số ngày càng tăng trên toàn cầu. Đi đôi với những ưu điểm mà HCBVTV mang lại là những nguy cơ rủi ro cho sức khỏe con người nặng thì ung thư, rối loạn sinh sản, nhẹ thì viêm hô hấp, tổn thương hệ thần kinh trung

ương v.v [1–3]. Nghiên cứu về tồn dư HCBVTV trong các đối tượng môi trường và thực phẩm vì vậy nhận được nhiều sự quan tâm của các nhà nghiên cứu trên thế giới.

Việt Nam là một quốc gia nông nghiệp, đứng thứ 5 thế giới về ngành sản xuất rau, củ, quả năm 2021 và thứ 5 thế giới về sản xuất lúa gạo năm 2022 [4]. HCBVTV chính vì vậy được sử dụng rộng rãi trong sản xuất nông nghiệp nói chung và trong canh tác rau củ quả nói riêng [5–7]. Trên quan điểm về an toàn thực phẩm, quan trắc dư lượng HCBVTV trong sản phẩm trở thành một trong các yếu tố chính để đánh giá chất lượng nông sản. Tuy nhiên, cho đến nay số lượng các chương trình quan trắc HCBVTV trong nông sản ở Việt Nam cực kỳ hạn chế [7–9]. Một trong những nguyên nhân có thể kể đến đó là kỹ thuật phân tích tồn dư HCBVTV trong nông sản và trong môi trường. Với nền mẫu phức tạp và đa dạng (rau, củ, quả, ngũ cốc, đất, nước, không khí, v.v), phương pháp phân tích yêu cầu thiết bị hiện đại (hệ thống phân tích sắc ký khí hoặc lỏng), người phân tích cần được đào tạo và thành thạo phương pháp, việc phân tích tồn dư HCBVTV cần đầu tư một khoản lớn về cơ sở vật chất và quy trình kiểm soát chất lượng nghiêm ngặt. Năm 2003, lần đầu tiên, nhóm tác giả Anastassiades et al. [10] đã đề xuất một phương pháp “nhanh, dễ dàng, rẻ tiền, hiệu quả, mạnh mẽ, và an toàn” (quick, easy, cheap, effective, rugged and safe – QuEChERS) để phân tích đồng thời tồn dư hóa chất bảo vệ thực vật (HCBVTV) trong rau củ quả. Phương pháp bao gồm một quá trình chiết chung cho phần lớn các chất, sử dụng dung môi chiết acetonitrile với thể tích rất ít so với các phương pháp chiết khác, và làm sạch bằng kỹ thuật chiết phân tán d-SPE (dispersive solid phase extraction). Sau đó phương pháp được áp dụng khắp nơi trên thế giới để phân tích HCBVTV trên nhiều đối tượng khác nhau [11–14]. Với mục đích đóng góp cơ sở dữ liệu quan trắc HCBVTV cho Tỉnh Thừa Thiên Huế nói chung và Việt Nam nói riêng, nghiên cứu này tiến hành hiệu lực hóa phương pháp phân tích tồn dư HCBVTV trong nông sản áp dụng kỹ thuật xử lý mẫu QuEChERS kết hợp sắc ký khí ghép nối khối phổ để phân tích tồn dư 05 HCBVTV thể hệ mới trong một số mẫu nông sản thu thập ở các chợ thuộc tỉnh Thừa Thiên Huế.

## **2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU**

### **2.1. Thiết bị, dụng cụ và hóa chất**

Hệ thống thiết bị GC/MS-QP2010 của hãng Shimadzu - Nhật Bản, máy lắc vortex của IKA - Đức; máy ly tâm của Hettich – Đức; máy làm khô mẫu bằng khí Nitơ của Eyela - Nhật Bản được dùng để loại dung môi hữu cơ trong giai đoạn xử lý mẫu.

Các hóa chất được sử dụng là các hóa chất tinh khiết phân tích và tinh khiết sắc ký của hãng Merck, bao gồm: dung môi toluene và acetonitrile HPLC grade, J.T. Baker (USA), bột chiết QuEChERS của Waters (Anh)). Các hóa chất  $MgSO_4$ ,  $CH_3COONa.3H_2O$ ,  $NaCl$ ,  $Na_2SO_4$  loại ACS dùng cho phân tích.

Năm chất chuẩn HCBVTV gồm chlorpyrifos, fipronil, tebuconazole, cypermethrin, trifloxystrobin, và chất nội chuẩn pyrene-D10 loại PESTANAL của Sigma Aldrid, USA. Các HCBVTV thuộc các nhóm chất khác nhau và được lựa chọn theo tiêu chí: i) Trong danh mục được phép sử dụng cho đất canh tác nông nghiệp của Việt Nam; ii) Các HCBVTV thế hệ mới đã và đang được sử dụng phổ biến trong canh tác nông nghiệp tại tỉnh Thừa Thiên Huế (đã khảo sát thị trường vật tư nông nghiệp tỉnh); iii) Phù hợp cho phân tích bằng kỹ thuật sắc ký khí khối phổ (GC/MS): có khả năng bay hơi (nhiệt hóa hơi < 300°C) và bền nhiệt.

## 2.2. Quy trình phân tích HCBVTV trong nông sản (rau, củ, quả)

Phương pháp chuẩn bị mẫu theo kỹ thuật QuEChERS tham khảo theo AOAC 2007.01 [10] có điều chỉnh, có thể tóm tắt quy trình như sau: Từ 500 kg mẫu thô ban đầu, mẫu được cắt nhỏ và trộn đều để đảm bảo tính đồng nhất và đại diện. Một lượng 15 g mẫu được cân và đưa vào ống teflon 50 mL, sau đó thêm 15 mL acetonitrile có chứa 1% acetic acid, cùng 1,5 g sodium acetate khan và 6 g MgSO<sub>4</sub> khan. Mẫu được lắc đều bằng tay trong 10 phút để phân tán, tiếp theo được ly tâm ở tốc độ 1500 vòng/phút trong 10 phút. Từ lớp chiết xuất phía trên, lấy 5 mL và chuyển vào ống teflon 15 mL. Sau đó, bổ sung 50 mg MgSO<sub>4</sub> khan, 400 mg PSA, và 400 mg C18. Hỗn hợp được lắc đều bằng tay trong 10 phút rồi tiếp tục ly tâm ở tốc độ 1500 vòng/phút trong 10 phút. Thu 2 mL dịch chiết từ lớp trên và chuyển vào ống ly tâm 15 mL. Tiếp tục thêm 0,5 mL toluene, lắc tay trong 5 phút để hòa tan các chất hữu cơ vào pha toluene. Sau đó, bổ sung 50 µL nội chuẩn pyrene-D10 (nồng độ 2 mg/L) và làm khô mẫu về 0,5 mL bằng khí N<sub>2</sub>. Toàn bộ 0,5 mL dịch chiết cuối cùng được chuyển vào vial loại 2,0 mL để tiến hành phân tích trên thiết bị GC-MS.

## 2.3. Các thông số kỹ thuật trên thiết bị sắc ký khí – khối phổ (GC-MS)

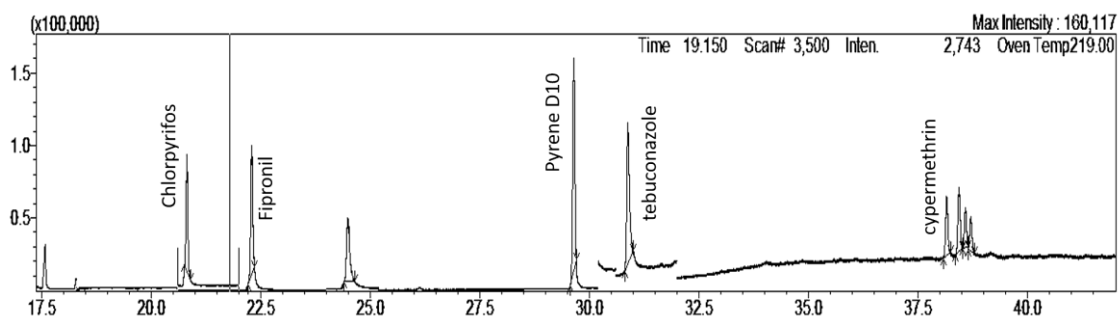
Các thông số kỹ thuật của thiết bị GC-MS QP2010 bao gồm: Hệ thống được trang bị cột tách DB5-MS UI với kích thước 60 m × 0,25 mm × 0,25 µm. Nhiệt độ đầu lò cột được thiết lập ở 70°C, tốc độ dòng khí mang (helium tinh khiết 99,99999%) là 2,5 mL/phút. Thể tích tiêm mẫu là 1 µL, sử dụng chế độ tiêm Splitless với khả năng bơm mẫu tự động. Nhiệt độ của MS interface và injector đều được cài đặt ở 250°C, với điện thế detector là 1,2 kV. Phương pháp ion hóa sử dụng chế độ va đập điện tử (EI) với năng lượng 70 eV, hoạt động ở chế độ Full Scan với dải quét từ 50 đến 500 amu.

Bảng 1 trình bày chi tiết thời gian lưu và mảnh phổ đặc trưng của các hợp chất nghiên cứu. Sắc đồ tương ứng của hỗn hợp các chất nghiên cứu ở nồng độ 250 ppb được thể hiện ở Hình 1.

**Bảng 1.** Thời gian lưu và mảnh phổ đặc trưng của 5 HCBVTV và chất nội chuẩn nghiên cứu

| STT | Tên chất        | Thời gian lưu (phút) | Mảnh ion đặc trưng (m/z) | Mảnh ion so sánh (m/z) |
|-----|-----------------|----------------------|--------------------------|------------------------|
| 1   | Chlorpyrifos    | 20,986               | 97                       | 197; 199               |
| 2   | Fipronil        | 22,492               | 367                      | 369; 213               |
| 3   | Pyrene-D10(*)   | 24,676               | 212                      | 208;106                |
| 4   | Trifloxystrobin | 29,931               | 116                      | 131; 59                |
| 5   | Tebuconazole    | 31,106               | 125                      | 70; 250                |
| 6   | Cypermethrin    | 38,431               | 163                      | 181;165                |
|     |                 | 38,723               | 163                      | 181;165                |
|     |                 | 38,867               | 163                      | 181;165                |
|     |                 | 38,988               | 163                      | 181;165                |

\*chất nội chuẩn



**Hình 1.** Sắc đồ hỗn hợp 5 HCBVTV nghiên cứu và chất nội chuẩn ở mức nồng độ 100 ppb.

Cypermethrin gồm 4 đồng phân nên xuất hiện 4 peak trên sắc đồ. Các kết quả tính toán liên quan được thực hiện dựa trên tổng diện tích của 4 peak.

## 2.4. Lấy mẫu

Các mẫu nông sản (57 mẫu) được lấy ngẫu nhiên, tuân theo tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 9016:2011 về lấy mẫu rau quả tươi. Thời gian lấy mẫu: từ tháng 2 đến tháng 5 năm 2024. Số lượng các mẫu như sau: 42 mẫu rau (xà lách 14 mẫu, hành lá 14 mẫu, cải xanh 14 mẫu), 10 mẫu quả (cà chua 7 mẫu, dưa leo 4 mẫu) và 4 mẫu gạo. Các mẫu được thu thập ở 10 chợ trên địa bàn Tỉnh Thừa Thiên Huế, gồm các chợ: Chợ An Cựu, Chợ Tây Lộc, Chợ Trường An, Chợ Bến Ngự, Chợ Kim Long, Chợ Hai Bà Trưng, Chợ Lê Khê, Chợ An Cựu, chợ Đông Ba, Chợ đầu mối Phú Hậu. Khối lượng mẫu: 500 g mỗi loại nông sản nghiên cứu. Mẫu được bảo quản trong giấy nhôm và mang về PTN, cắt bỏ phần rễ (đối với rau), làm sạch đất trên lá trước khi phân tích.

## 2.5. Đánh giá phương pháp phân tích

Phương pháp phân tích được hiệu lực hóa theo hướng dẫn của Hội đồng Châu Âu (SANTE/11813/2017) [15], bao gồm các đánh giá: đường chuẩn, giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ), độ thu hồi (qua mẫu thêm chuẩn), và độ lặp lại.

- Xây dựng đường chuẩn dạng  $y = a + bx$  từ 5 điểm chuẩn ở các mức nồng độ: 25 ppb, 50 ppb, 100 ppb, 250 ppb, 1000 ppb trên nền mẫu trắng (rau cải sạch trồng tại nhà). Trong đó:  $y$  là tỉ số diện tích peak chất phân tích và chất nội chuẩn,  $x$  là nồng độ của chất phân tích.

- Giới hạn phát hiện (LOD) của phương pháp được xác định dựa trên tỷ lệ tín hiệu/nhiều nền (S/N): phân tích lặp lại 3 lần mẫu trắng (mẫu rau cải sạch) thêm chuẩn ở nồng độ thấp dần còn có thể xuất hiện tín hiệu của chất phân tích. Xác định giá trị S/N từ thiết bị. LOD là giá trị nồng độ thêm chuẩn mà tại đó thiết bị cho tín hiệu phân biệt được với ít nhất 3 lần nhiễu nền (tỉ lệ  $S/N = 3$ ). Giới hạn định lượng (LOQ) là giá trị nồng độ mà tại đó tỉ lệ  $S/N = 10$ .

- Độ đúng và lặp lại của phương pháp được đánh giá qua phân tích lặp lại 7 lần mẫu trắng (rau cải sạch) thêm chuẩn với nồng độ 500  $\mu\text{g/kg}$  (thêm chuẩn bắt đầu từ bước cân mẫu). Độ thu hồi chấp nhận nằm trong khoảng 70% đến 120%, và độ lặp lại chấp nhận là  $RSD < 20\%$ .

## 2. 6. Phương pháp xử lý số liệu thực nghiệm

Áp dụng phương pháp thống kê để xử lý số liệu thực nghiệm.

Sử dụng phần mềm Excel 2019 và Sigma Plot 14.0 để biểu diễn và tính toán các số liệu thực nghiệm.

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Hiệu lực hóa quy trình phân tích

Các thông số được hiệu lực hóa bao gồm: Đường chuẩn, giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ) của phương pháp, độ đúng (thể hiện qua độ thu hồi mẫu thêm chuẩn) và độ lặp lại (thể hiện qua độ lệch chuẩn tương đối RSD).

Kết quả xây dựng đường chuẩn, độ thu hồi và độ lặp lại của 5 HCBVTV (chlorpyrifos, fipronil, trifloxystrobin, tebuconazole, cypermethrin) được trình bày ở Bảng 2, trong đó độ thu hồi và độ lặp lại của phương pháp được xác định qua 3 lần thêm chuẩn nồng độ 250  $\mu\text{g/kg}$  vào mẫu trắng (rau cải sạch).

**Bảng 2.** Phương trình đường chuẩn của 5 HCBVTV nghiên cứu trên nền rau cải sạch

| Chất phân tích  | Phương trình hồi quy tuyến tính | Độ thu hồi trung bình (%) | Độ lặp lại (RSD %) |
|-----------------|---------------------------------|---------------------------|--------------------|
|                 | Hệ số xác định ( $R^2$ )        |                           |                    |
| Chlorpyrifos    | $y = 0,0025x - 0,0288$          | 88,9                      | 5,4                |
|                 | $R^2 = 0,9991$                  |                           |                    |
| Fipronil        | $y = 0,0027x - 0,0285$          | 84,3                      | 8,5                |
|                 | $R^2 = 0,9993$                  |                           |                    |
| Trifloxystrobin | $y = 0,0047x - 0,0445$          | 84,4                      | 5,3                |
|                 | $R^2 = 0,9991$                  |                           |                    |
| Tebuconazole    | $y = 0,0055x - 0,2114$          | 80,3                      | 6,3                |
|                 | $R^2 = 0,9985$                  |                           |                    |
| Cypermethrin    | $y = 0,0047x + 0,039$           | 84,8                      | 6,0                |
|                 | $R^2 = 0,9974$                  |                           |                    |

Kết quả ở bảng 3 cho thấy các phương trình đường chuẩn đều có hệ số xác định  $R^2 > 0,99$ . Đồng thời, phương pháp có độ thu hồi  $> 80\%$  và độ lặp lại có  $RSD < 8,5\%$  đạt yêu cầu về phương pháp phân tích quy định bởi Hội đồng Châu Âu AOAC [16]

Khi xác định giá trị LOD, LOQ dựa vào các giá trị tỉ lệ tín hiệu/nhiều (S/N) từ thiết bị, để đảm bảo mục đích tìm được “nồng độ thấp nhất cho tín hiệu phân biệt được với ít nhất 3 lần nhiễu nền (LOD)” và “nồng độ thấp nhất trong mẫu có thể định lượng được chính xác (LOQ)” chúng tôi chọn tỉ lệ  $S/N \geq 5$  để tính LOD và tương ứng  $LOQ = 3 LOD$ . Kết quả xác định được với 3 lần bom lặp lại ở mức nồng độ  $5 \mu\text{g/kg}$ , thiết bị cho tỉ lệ  $S/N \geq 5$  với cả 5 HCBVTV nghiên cứu (cụ thể là: Chlorpyrifos S/N trung bình 6,45, Fipronil 6,87, Trifloxystrobin 6,96, Tebuconazole 5,64, Cypermethrin 5,00). Từ đó, chúng tôi xác định được LOD của các chất nghiên cứu là  $5 \mu\text{g/kg}$ , tương ứng với LOQ là  $15 \mu\text{g/kg}$ .

Kết quả thẩm định phương pháp phân tích 05 HCBVTV thế hệ mới áp dụng kỹ thuật làm sạch mẫu QuEChERS đã đạt độ thu hồi và độ lặp lại tốt, giới hạn phát hiện thấp, đường chuẩn tuyến tính tốt, đáp ứng được yêu cầu đối với một phương pháp phân tích HCBVTV theo AOAC. Vì vậy, phương pháp hoàn toàn có thể được áp dụng để phân tích các mẫu nông sản trong thực tế.

### 3.2. Phân tích dư lượng HCBVTV trong nông sản thu thập ở các chợ trên địa bàn tỉnh Thừa Thiên Huế

Trong quá trình thu mẫu, các thông tin về lý lịch mẫu bao gồm nguồn gốc, thời gian nhập hàng, tỉ lệ tiêu thụ đã được thu thập. Do tính nhạy cảm của kết quả nghiên

cứu nên thông tin chi tiết chỉ được sử dụng để phục vụ cho việc xử lý số liệu và không trình bày cụ thể trong bài báo này. Kết quả phân tích được trình bày trong Bảng 3 và thống kê ở Bảng 4.

**Bảng 3.** Kết quả phân tích 5 HCBVTV trên 57 mẫu rau, quả và gạo thu thập trên địa bàn Tỉnh Thừa Thiên Huế (bảng chỉ trình bày những mẫu có nhiễm HCBVTV nghiên cứu)

| Mẫu                  | Mẫu nhiễm HCBVTV | Nồng độ chất phân tích xác định được trong mẫu ( $\mu\text{g/kg}$ ) |        |        |       |        |              |
|----------------------|------------------|---------------------------------------------------------------------|--------|--------|-------|--------|--------------|
|                      |                  | CHL                                                                 | FIP    | TRI    | TEB   | CYP    | Tổng nồng độ |
| Xà lách (n = 14)     | XL1              | 87,80                                                               | 166,88 | 68,75  |       |        | 323,43       |
|                      | XL9              |                                                                     | 35,13  | 86,16  |       |        | 121,29       |
|                      | XL12             |                                                                     |        |        | 46,72 | 18,30  | 18,3         |
|                      | XL13             | 26,88                                                               |        |        | 15,69 |        | 42,57        |
| Cải (n = 14)         | C10              | 15,65                                                               |        |        |       |        | 15,65        |
|                      | C12              |                                                                     |        |        | 44,20 |        | 44,2         |
|                      | C13              |                                                                     |        |        |       | 116,80 | 116,8        |
| Hành lá (n = 14)     | HL13             | 45,70                                                               |        | 72,12  |       |        | 117,82       |
|                      | HL14             |                                                                     |        | 36,67  |       | 22,80  | 59,47        |
| Dưa leo (n = 4)      | DL2              |                                                                     |        | 105,44 |       |        | 105,44       |
| Gạo (n = 4)          | G2               |                                                                     |        |        |       | 22,7   | 22,7         |
| MRL*                 |                  | 10                                                                  | 20     | 15000  | 5000  | 700    |              |
| Phân loại độc tính** |                  | II                                                                  | II     | U      | II    | II     |              |

\*MRL: maximum residue level (mức dư lượng tối đa cho phép trong nông sản) [17]

\*\*Phân loại độc tính: theo phân loại của WHO [18] : I độc tính cao, II độc vừa phải, III độc ít, U chưa phát hiện độc tính

**Bảng 4.** Thống kê kết quả phân tích dư lượng 05 HCBVTV nghiên cứu trong các mẫu nông sản thu thập trên địa bàn Tỉnh Thừa Thiên Huế

| Mẫu          | Cải | Xà lách | Hành lá | Cà chua | Dưa leo | Gạo |
|--------------|-----|---------|---------|---------|---------|-----|
| Số lượng mẫu | 14  | 14      | 14      | 7       | 4       | 4   |

|                                                                                        |       |       |       |   |        |      |
|----------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|---|--------|------|
| <b>Số lượng mẫu nhiễm (&gt;LOQ)</b>                                                    | 3     | 4     | 2     | 0 | 1      | 1    |
| <b>Số lượng mẫu nhiễm HCBVTV vượt MRLs</b>                                             | 3     | 4     | 2     | 0 | 0      | 0    |
| <b>Tổng nồng độ HCBVTV cao nhất tìm thấy trong 1 mẫu (<math>\mu\text{g/kg}</math>)</b> | 166,9 | 323,4 | 117,8 | 0 | 105,44 | 22,7 |
| <b>Số mẫu nhiễm HCBVTV</b>                                                             |       |       |       |   |        |      |
| <b>Chlorpyrifos</b>                                                                    | 1     | 3     | 1     | 0 | 0      | 0    |
| <b>Fipronil</b>                                                                        | 2     | 1     | 0     | 0 | 0      | 0    |
| <b>Trifloxystrobin</b>                                                                 | 0     | 2     | 3     | 2 | 1      | 0    |
| <b>Tebuconazole</b>                                                                    | 1     | 2     | 0     | 0 | 0      | 0    |
| <b>Cypermethrin</b>                                                                    | 1     | 1     | 1     | 1 | 0      | 1    |

Kết quả cho thấy, trong số 57 mẫu nông sản thu thập tại các chợ trên địa bàn tỉnh Thừa Thiên Huế có 11/57 mẫu bị nhiễm HCBVTV nghiên cứu (chiếm khoảng 19%). Các mẫu nhiễm tập trung vào các mẫu rau (7 mẫu), không có mẫu cà chua nào trong 7 mẫu thu thập nhiễm HCBVTV cao hơn giá trị LOQ. Xà lách là loại rau có nhiều mẫu nhiễm HCBVTV nhất (4/14 mẫu) trong đó có 1 mẫu xà lách nhiễm đồng thời 3/5 HCBVTV nghiên cứu.

Dư lượng các HCBVTV phát hiện được dao động trong khoảng từ 15,65  $\mu\text{g/kg}$  (chlorpyrifos trong cải) đến 166,88  $\mu\text{g/kg}$  (fipronil trong xà lách). Thuốc diệt nấm bệnh trifloxystrobin là hóa chất có mặt nhiều nhất trong các mẫu nhiễm (8/11 mẫu), tiếp đó là thuốc trừ sâu chlorpyrifos (5/11), cypermethrin (5/11), thuốc trừ nấm tebuconazole và thuốc trừ sâu fipronil đều được phát hiện thấy có trong 3/11 mẫu nhiễm. Đáng lưu ý, các HCBVTV nghiên cứu này, ngoại trừ trifloxystrobin được phân loại mức độc hạng U (ít có khả năng gây độc), còn lại 4 HCBVTV khác đều thuộc nhóm độc hạng II (độc vừa).

Khi xét tổng nồng độ các HCBVTV cùng tồn tại trong 1 mẫu, cá biệt có mẫu xà lách phát hiện thấy mức tồn dư lên đến 323,4  $\mu\text{g/kg}$  của 3 loại chlorpyrifos, fipronil và trifloxystrobin. Ngoài ra, đáng chú ý có mẫu xà lách mua ở cửa hàng rau sạch bị nhiễm HCBVTV (chlorpyrifos 15,65  $\mu\text{g/kg}$ ). Kết quả này đặt ra câu hỏi cho chất lượng rau sạch ở cửa hàng, tuy nhiên đây chỉ là khảo nghiệm bước đầu, để đánh giá toàn diện cần số lượng mẫu đủ lớn và các thống kê cần thiết. Nhìn chung, tỉ lệ mẫu nhiễm HCBVTV không cao (19%) tuy nhiên đa số các mẫu nhiễm đều vượt giá trị mức dư lượng tối đa cho phép MRL ứng với từng HCBVTV nghiên cứu. Điều này cho thấy vẫn tồn tại nguy cơ rủi ro cho sức khỏe người tiêu dùng nông sản trên thị trường.

#### 4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu này đã áp dụng thành công kỹ thuật QuEChERS kết hợp sắc ký khí ghép nối khối phổ (GC-MS) để phân tích tồn dư năm hóa chất bảo vệ thực vật (HCBVTV) thể hệ mới trong các mẫu nông sản tại tỉnh Thừa Thiên Huế. Phương pháp phân tích được hiệu lực hóa với độ đúng, độ lặp lại, giới hạn phát hiện và định lượng đáp ứng các yêu cầu nghiêm ngặt của tiêu chuẩn SANTE/11813/2017. Kết quả cho thấy trong tổng số 57 mẫu nông sản, có 19% mẫu phát hiện dư lượng HCBVTV vượt giới hạn định lượng (LOQ), trong đó đa số các mẫu này vượt mức dư lượng tối đa cho phép (MRL) theo quy định. Tồn dư cao nhất được phát hiện trong một mẫu xà lách là 323,4  $\mu\text{g/kg}$ , đồng thời ghi nhận sự hiện diện của các hóa chất có độc tính đáng lưu ý như chlorpyrifos và fipronil. Điều này chỉ ra nguy cơ rủi ro sức khỏe từ việc sử dụng nông sản không đảm bảo an toàn trên thị trường, ngay cả đối với một số sản phẩm được cho là rau sạch. Kết quả nghiên cứu đóng góp vào cơ sở dữ liệu giám sát HCBVTV trong nông sản tại Việt Nam, đặc biệt là ở tỉnh Thừa Thiên Huế, đồng thời nhấn mạnh sự cần thiết của việc tăng cường các chương trình kiểm soát an toàn thực phẩm và nhận thức cộng đồng.

#### LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được thực hiện dưới sự tài trợ của Đề tài sinh viên nghiên cứu khoa học của Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế, mã số: ĐHKH2024B-14.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] T.O. Ikpesu, A.B. Ariyo (2017). Health Implication of Excessive Use and Abuse of Pesticides by the Rural Dwellers in Developing Countries: The Need for Awareness, *Greener J. Environ. Manag. Public Saf.*, Vol. 2, pp. 180–188. <https://doi.org/10.15580/gjemps.2013.5.071113721>.
- [2] E.M.J. Verbruggen, P.J. Van den Brink (2010). Review of recent literature concerning mixture toxicity of pesticides to aquatic organisms of pesticides to aquatic organisms, *Natl. Inst. Public Heal. Environ.*, Vol. 33.
- [3] A. Finizio, M. Calliera, M. Vighi (2001). Rating systems for pesticide risk classification on different ecosystems, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, Vol. 49, pp. 262–274. <https://doi.org/10.1006/eesa.2001.2063>.
- [4] Statista (2022). Largest producer of vegetables in the world, <https://www.statista.com/statistics/264662/top-producers-of-fresh-vegetables-worldwide/> (accessed November 7, 2024).
- [5] P. Van Toan, Z. Sebesvari, M. Bläsing, I. Rosendahl, F.G. Renaud (2013). Pesticide management and their residues in sediments and surface and drinking water in the Mekong Delta, Vietnam, *Sci. Total Environ.*, Vol. 452–453, pp. 28–39. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.02.026>.

- [6] N.D.G. Chau, Z. Sebesvari, W. Amelung, F.G. Renaud (2015). Pesticide pollution of multiple drinking water sources in the Mekong Delta, Vietnam: evidence from two provinces, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, Vol. 22, pp. 9042–9058. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-4034-x>.
- [7] N.D.G. Chau, D.B.C. Le, V.H. Nguyen, T.L. Hoang, T.V.T. Tran, T.P.L. Huynh, T.Q.T. Nguyen (2022). Assessment of pesticide use and pesticide residues in vegetables from two provinces in Central Vietnam, *PLoS One.*, Vol. 17, pp. 1–16. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0269789>.
- [8] B.T. Nga, L.Q. Viet (2010). Present status of watercress (*Nasturtium officinale*) production, and residuals of pesticides in soil, water, watercress in Thuan An village, Binh Minh district, Vinh Long province, *J. Sci. Can Tho Univ.*, pp. 278–287.
- [9] P.M. Hoai, Z. Sebesvari, T.B. Minh, P.H. Viet, F.G. Renaud (2011). Pesticide pollution in agricultural areas of Northern Vietnam: Case study in Hoang Liet and Minh Dai communes, *Environ. Pollut.*, Vol. 159, pp. 3344–3350. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.08.044>.
- [10] M. Anastassiades, S.J. Lehotay, D. Štajnbaher, F.J. Schenck (2003). Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce, *J. AOAC Int.*, Vol. 86, pp. 412–431. <https://doi.org/10.1093/jaoac/86.2.412>.
- [11] J.X. Li, X.Y. Li, Q.Y. Chang, Y. Li, L.H. Jin, G.F. Pang, C.L. Fan (2018). Screening of 439 pesticide residues in fruits and vegetables by gas chromatography-quadrupole-time-of-flight mass spectrometry based on TOF accurate mass database and Q-TOF spectrum library, *J. AOAC Int.*, Vol. 101, pp. 1631–1638. <https://doi.org/10.5740/jaoacint.17-0105>.
- [12] A. Stachniuk (2018), LC-MS/MS Determination of Pesticide Residues in Fruits and Vegetables, pp. 1–26. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-54528-8\\_82-1](https://doi.org/10.1007/978-3-319-54528-8_82-1).
- [13] Nguyễn Thị Hà My, Dương Đức Anh, Lê Thị Hương (2023), Bước đầu nghiên cứu ứng dụng phương pháp sắc ký lỏng ghép nối khối phổ tứ cực thời gian bay (LC-QTOF-MS) để giám sát tồn dư hóa chất bảo vệ thực vật trong rau củ quả, *Tạp Chí Kiểm Nghiệm và An Toàn Thực Phẩm*, Tập 6, tr. 325–342.
- [14] G.R. Algharibeh, M.S. AlFararjeh (2019). Pesticide residues in fruits and vegetables in Jordan using liquid chromatography/tandem mass spectrometry, *Food Addit. Contam. Part B Surveill.*, Vol. 12, pp. 65–73. <https://doi.org/10.1080/19393210.2018.1548505>.
- [15] European Commission (2017). SANTE/12682/2019 - Analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed, [https://www.eurl-pesticides.eu/userfiles/file/EurlALL/AqcGuidance\\_SANTE\\_2019\\_12682.pdf](https://www.eurl-pesticides.eu/userfiles/file/EurlALL/AqcGuidance_SANTE_2019_12682.pdf).
- [16] AOAC (2016). Standard Method Performance Requirements Appendix F: Guidelines for Standard Method Performance Requirements, *AOAC Off. Methods Anal.*
- [17] CODEXALIMENTARIUS FAO-WHO (2022). Pesticide Database. <https://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/codex-texts/dbs/pestres/en/> (accessed November 7, 2024).
- [18] PPDB (2024). Pesticide properties A to Z Index. <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/atoz.htm> (accessed November 19, 2024).

## QUANTIFICATION OF NEW-GENERATION PESTICIDES IN SOME AGRICULTURAL PRODUCTS USING QUECHERS TECHNIQUE

Le Thi Nguyet<sup>1</sup>, Nguyen Thi Kim Hau<sup>1</sup>, Huynh Thi Quyen<sup>1</sup>, Nguyen Dinh Cat Anh<sup>1</sup>,  
Nguyen Thi Thanh Huyen<sup>1</sup>, Tran Ngoc Diem<sup>1</sup>, Le Minh Nhat<sup>1</sup>, Phan Thi Ngoc Ha<sup>2</sup>,  
Huynh Thi Tuy Ngoc<sup>2</sup>, Nguyen Dang Giang Chau<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, University of Sciences, Hue University, Nguyen Hue 77, Hue City

<sup>2</sup>Center of Quality control Gia Lai province

<sup>3</sup>Center of Drug, Cosmetic and Food Quality control Thua Thien Hue Province

\*Email: chaundg@hueuni.edu.vn

### ABSTRACT

This study focused on determination of residues of five new-generation pesticides in some agricultural products collected from Thua Thien Hue province using the QuEChERS extraction technique combined with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The method exhibited a low limit of detection (LOD) of 5 µg/kg and achieved accuracy levels ranging from 70% to 120% with RSD < 20% at a spiked concentration of 250 µg/kg, meeting the requirements of SANTE/11813/2017 guidelines. The validated method was successfully applied to analyze five pesticides in 57 samples (leafy vegetables, tomatoes, cucumbers, and rice) collected from various markets in Thua Thien Hue province. Results revealed that the five studied pesticides were detected in 11 out of 57 samples, with some samples showing the simultaneous presence of three out of five pesticides. This study raises a warning about pesticide contamination in agricultural products in the Thua Thien Hue market.

**Key words:** pesticides, QuEChERS, GC-MS, agricultural products, food safety.



**Lê Thị Nguyệt** sinh ngày 15/04/2003 tại Thừa Thiên Huế, hiện đang học năm thứ 4 ngành Công nghệ kỹ thuật hóa học tại trường Đại học Khoa học, Đại học Huế.

*Lĩnh vực nghiên cứu:* Hóa phân tích, Công nghệ hóa học



**Nguyễn Thị Kim Hậu** sinh ngày 21/09/2003 tại Thừa Thiên Huế, hiện đang học năm thứ 4 ngành Công nghệ kỹ thuật hóa học tại trường Đại học Khoa học, Đại học Huế.

*Lĩnh vực nghiên cứu:* Hóa phân tích, Công nghệ hóa học



**Huỳnh Thị Quyên** sinh ngày 12/6/2003 tại Quảng Nam, hiện đang học năm thứ 2 ngành Công nghệ kỹ thuật hóa học tại trường Đại học Khoa học, Đại học Huế.

*Lĩnh vực nghiên cứu:* Hóa phân tích, Công nghệ hóa học



**Nguyễn Đình Cát Anh** sinh ngày 01/08/2005, hiện đang học năm thứ 2 ngành Công nghệ kỹ thuật hóa học tại trường Đại học Khoa học, Đại học Huế.

*Lĩnh vực nghiên cứu:* Hóa phân tích, Công nghệ hóa học



**Nguyễn Thị Thanh Huyền** sinh ngày 10/07/2005 tại Đồng Nai, hiện đang là sinh viên năm 2 ngành Công nghệ kỹ thuật hóa học, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế.

*Lĩnh vực nghiên cứu:* Hóa phân tích, Công nghệ hóa học



**Trần Ngọc Diễm** sinh ngày 25/09/2005 tại Gia Lai. Hiện là sinh viên năm 2 ngành Công nghệ kỹ thuật hóa học, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế.

*Lĩnh vực nghiên cứu:* Hóa phân tích, Công nghệ hóa học



**Lê Minh Nhật** sinh ngày 23/12/2002 tại Thừa Thiên Huế. Ông tốt nghiệp cử nhân chuyên ngành Hóa học tại trường Đại học Khoa học, ĐH Huế năm 2024.

*Lĩnh vực nghiên cứu:* Hóa phân tích



**Phan Thị Ngọc Hà** Sinh ngày 13/10/1982 tại Hà Nội. Bà tốt nghiệp kỹ sư Công nghệ hóa thực phẩm – sinh học năm 2006 tại trường Đại học Bách khoa Đà Nẵng và thạc sĩ chuyên ngành Hóa học năm 2022 tại Trường Đại học Khoa học, ĐH Huế. Bà công tác tại Trung tâm Kiểm nghiệm tỉnh Gia lai từ năm 2006.

*Lĩnh vực nghiên cứu:* Hóa lý thuyết, Vật liệu nano.



**Huỳnh Thị Túy Ngọc** sinh ngày 04/04/1990 tại Thừa Thiên Huế. Bà tốt nghiệp kỹ sư Công nghệ thực phẩm tại trường Đại học Nông Lâm, ĐH Huế năm 2013. Tốt nghiệp thạc sĩ chuyên ngành Hóa học năm 2023 tại trường Đại học Khoa học, ĐH Huế. Bà công tác tại Trung tâm Kiểm nghiệm Thuốc, Mỹ Phẩm, Thực Phẩm, Sở Y tế Thừa Thiên Huế từ năm 2013.

*Lĩnh vực nghiên cứu:* Hóa phân tích, Công nghệ thực phẩm.



**Nguyễn Đăng Giáng Châu** sinh ngày 20/09/1985 tại Thừa Thiên Huế. Bà tốt nghiệp cử nhân ngành Hóa học năm 2003, Thạc sĩ ngành Hóa phân tích năm 2009, Tiến sĩ ngành Khoa học Nông nghiệp năm 2015. Hiện bà đang là Giảng viên tại Khoa Hóa học, trường Đại học Khoa học, Đại học Huế.

*Lĩnh vực nghiên cứu:* Phân tích chất ô nhiễm tồn lưu trong môi trường và nông sản.