

# THẨM ĐỊNH PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH DƯ LƯỢNG CÁC HOẠT CHẤT THUỐC TRỪ SÂU CHLORPYRIFOS VÀ CARBOSULFAN TRONG RAU CẢI XANH BẰNG PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ GHEP KHỐI PHỔ (GC-MS/MS) KẾT HỢP VỚI KỸ THUẬT XỬ LÝ MẪU QUECHERS

LÊ ĐÌNH VŨ<sup>1</sup>, TRƯƠNG VĂN NHÂN<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Khoa Công nghệ Hóa học, Trường Đại học Công nghiệp Thành phố Hồ Chí Minh,

<sup>2</sup>Trung tâm dịch vụ phân tích thí nghiệm TP.HCM

ledinhvu@iuh.edu.vn

**Tóm tắt.** Trong đề tài này, phương pháp sắc ký khí ghép khối phổ (GC-MS/MS) phân tích dư lượng các hoạt chất thuốc trừ sâu chlorpyrifos và carbosulfan trong rau cải xanh đã được thẩm định giá trị sử dụng dựa trên kỹ thuật chiết pha rắn phân tán QuEChERS trong quá trình chuẩn bị mẫu. Với điều kiện tối ưu của thiết bị, nồng độ của các hoạt chất thuốc trừ sâu trên cây rau có thể xác định được trong khoảng từ 0,01 mg/kg đến 0,2 mg/kg đối với chlorpyrifos, và từ 0,05 mg/kg đến 0,3 mg/kg đối với carbosulfan. Hệ số tương quan ( $R^2$ ) của của các đường chuẩn đạt 0,999. Giới hạn phát hiện của phương pháp (MDL) xác định được lần lượt là 0,003 mg/kg và 0,013 mg/kg đối với chlorpyrifos và carbosulfan. Hiệu suất thu hồi của phương pháp đạt từ 96-101% đối với chlorpyrifos và từ 96-99% đối với carbosulfan. Độ lặp lại ở các nồng độ khác nhau đều thấp hơn 4,60 và 3,44% lần lượt cho chlorpyrifos và carbosulfan. So sánh với yêu cầu theo tiêu chuẩn của Bộ Y tế và Châu Âu, các thông số thu được đáp ứng tốt về độ nhạy, độ chính xác để phân tích dư lượng các hoạt chất thuốc trừ sâu chlorpyrifos và carbosulfan trong cải xanh, và có thể áp dụng được trong thực tế.

**Từ khóa.** GC-MS/MS, chlorpyrifos, carbosulfan, thuốc trừ sâu

## VALIDATION OF THE ANALYTICAL METHOD FOR DETERMINATION OF CHLORPYRIFOS AND CARBOSULFAN IN MUSTARD BASE ON CHROMATOGRAPHY TANDEM MASS SPECTROMETRY AND QUECHERS

**Abstract.** Gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS) method is validated for the determination of chlorpyrifos and carbosulfan in mustard. It is based on the QuEChERS dispersive solid phase extraction in sample preparation. Under the optimal operating conditions, the concentration of in mustard can be determined in the range from 0.01 mg/kg to 0.2 mg/kg for chlorpyrifos and from 0.05 mg/kg to 0.3 mg/kg for carbosulfan with the coefficient correlation ( $R^2$ ) of  $\square$  0.999. The method detection limit (MDL) is 0.003 mg/kg for chlorpyrifos and is 0.013 mg/kg for carbosulfan. The accuracy and precision of the method obtained is also evaluated. The recovery is from 96-101% for chlorpyrifos and from 96-99% for carbosulfan. The repeatability at different concentrations are lower 4.60 and 3.44% for chlorpyrifos and carbosulfan, respectively. According to the reequipment from Viet Nam Health Ministry and EU, all the obtained results advises the method available for determination of chlorpyrifos and carbosulfan in mustard, and can be applied in the food analytical chemistry.

**Keywords.** GC-MS/MS, pesticides, mustard, chlorpyrifos, carbosulfan.

### 1. GIỚI THIỆU

Thuốc trừ sâu hiện nay được sử dụng rộng rãi để kiểm soát sâu bọ và côn trùng phá hoại trên các cánh đồng nông nghiệp. Do nhu cầu tăng nguồn cung lương thực và thực phẩm, thuốc trừ sâu đã là một phần không thể thiếu trong nông nghiệp thâm canh [1]. Bên cạnh những lợi ích to lớn của việc sử dụng thuốc trừ sâu, thì chúng còn được biết đến như là nguồn độc hại đại diện cho môi trường và ảnh hưởng trực tiếp đến sức khỏe con người [2, 3]. Thuốc trừ sâu là nguyên nhân trong nhiều vấn đề sức khỏe của con người, có thể gây ra độc cấp tính như chóng mặt, đau đầu, phát ban và buồn nôn. Các tác động mãn tính của việc tiếp xúc với thuốc trừ sâu có liên quan đến các bệnh khác nhau, bao gồm cả ung thư [4, 5], Parkinson's [6], rối loạn nội tiết tố [7], hen suyễn [8] và dị ứng [9].

Clorpyrifos và carbosulfan là các hoạt chất thuốc trừ sâu thuộc họ organophospho và carbamate được sử dụng rộng rãi trong các nền nông nghiệp nhiệt đới. Độc tính của các loại thuốc trừ sâu này dựa trên sự ức chế enzyme acetylcholinesterase (AChE) giúp loại bỏ chất dẫn truyền thần kinh acetylcholine, do đó can thiệp vào việc dẫn truyền thần kinh thích hợp ở động vật [10]. Mặc dù sự an toàn trong việc sử dụng hầu hết các loại thuốc trừ sâu đã được quy định, nhưng dư lượng thuốc trừ sâu trong rau vẫn cần phải được kiểm soát do điều kiện canh tác thực tế hoặc do lợi ích kinh tế mà người nông dân đã sử dụng không đúng yêu cầu như quy định [10-13]. Do đó, việc thẩm định các phương pháp phân tích có độ nhạy và độ chính xác cao đáp ứng nhu cầu về thử nghiệm nhằm đảm bảo chất lượng hàng hóa nông nghiệp trong đó có cây rau là một vấn đề cấp thiết.

Xuất phát trên nhu cầu đó, chúng tôi tiến hành thẩm định phương pháp phân tích các hoạt chất chlorpyrifos và carbosulfan trên cây rau cải xanh bằng phương pháp GC-MS/MS kết hợp với kỹ thuật chiết pha rắn phân tán QuEChERS trong xử lý mẫu. Kỹ thuật tách chiết làm sạch mẫu trước khi phân tích giảm thiểu độ nhiễu do nền mẫu rau từ đó cho độ nhạy cao [14]. Tín hiệu phân tích thu được từ việc áp dụng phương pháp sắc ký khí với detector khối phổ hai lần cho phép độ chọn lọc và độ nhạy vượt trội so với các phương pháp khác, điều này đảm bảo độ chính xác cao của phương pháp phân tích. Việc thẩm định giá trị sử dụng của phương pháp được thực hiện trên nền mẫu thực do đó kết quả thu được là đáng tin cậy và có thể áp dụng trong việc phân tích đánh giá và kiểm soát chất lượng sản phẩm rau cải xanh.

## 2. THỰC NGHIỆM

### 2.1 Hóa chất và thiết bị

Tất cả các hóa chất được sử dụng trong đề tài này đều đạt độ tinh khiết dùng trong Hóa phân tích (PA): Clorpyrifos  $p \geq 99,3\%$ , carbosulfan  $p \geq 99,4\%$  hãng Sigma Aldrich (Singapore); Trifluraline-D14  $p \geq 98,6\%$  được cung cấp từ Dr. Ehrenstorfer™ (Đức); Ethylacetate  $p \geq 99\%$  và acetonitril (ACN)  $p \geq 99\%$  hãng Merck (Merck, Darmstadt, Đức); Bộ chiết xuất Agilent QuEChERS, mã số sản phẩm 5982-0650 hãng Agilent Technologies (Hoa Kỳ); Cột chiết pha rắn (SPE) 2ml (thành phần bao gồm 150 mg  $MgSO_4$ , 50mg PSA, 50mg GCB, 50mg C18), mã số sản phẩm SBEQ-CA8642 được mua từ CNW Technologies (Trung Quốc). Thuốc trừ sâu thương mại được sử dụng trong đề tài này là BOP 600 EC có chứa chlorpyrifos 400 g/L và carbosulfan 200 g/L được cung cấp từ công ty ADC Ltd (Việt Nam).

### 2.2 Phương pháp xử lý mẫu và phân tích mẫu rau bằng GC-MS/MS

Mẫu rau được lấy theo hướng dẫn của FAO và Bộ Nông nghiệp Hoa Kỳ [15, 16] như sau: 05 mẫu rau đơn lẻ được thu thập theo quy tắc zigzag ( $\square$  250 g mỗi mẫu) trong mô hình trồng rau thực nghiệm tại Dĩ An, Bình Dương, cắt nhỏ và trộn đều các mẫu đơn này thành một mẫu hỗn hợp. Mẫu hỗn hợp này được chuyển về phòng thí nghiệm, xay nhuyễn và sau đó chia thành hai túi polyethylene. 01 mẫu được sử dụng để xử lý và phân tích mẫu trong vòng 24 giờ, 01 mẫu còn lại được bảo quản ở nhiệt độ  $-18^{\circ}C$ .

Dư lượng thuốc trừ sâu trong rau cải được chiết xuất và phân tích theo các phương pháp của AOAC 2007.01 và 5991-6054EN [17, 18] như sau: thêm 10ml ACN vào ống ly tâm dung tích 50ml chứa sẵn 5 g mẫu rau đã được xay nhuyễn và 100  $\mu$ L 1  $\mu$ g/L trifluraline-D14 (chất chuẩn nội), sau đó lắc trộn hỗn hợp trong 1 phút bằng máy trộn (Talboys, Hoa Kỳ). Thêm tiếp 10ml CAN và lắc trộn thêm 01 phút để đảm bảo toàn bộ thuốc trừ sâu được hòa tan trong ACN. Pha ACN được tách ra khỏi pha nước bằng lắc trộn với 6,5 g Agilent QuEChERS trong 1 phút sau đó ly tâm với tốc độ 5000 chu kỳ/phút trong 5 phút. Hút 1 ml dung dịch pha CAN (lớp trên) và cho chạy qua cột bằng cột SPE (p/n: SBEQ-CA8642-H) để làm sạch từ cách tạp chất khác có trong mẫu. Dung dịch thu được sau khi qua cột được ly tâm với tốc độ 5000 vòng/phút trong 5 phút và sau đó tiếp tục lọc qua giấy lọc với đường kính lỗ 0,45  $\mu$ m. Dung dịch sau lọc được phân tích bởi GC-MS/MS dưới các điều kiện của phương pháp đã được khảo sát được trình bày như trong Bảng 01.

Bảng 01. Thông số vận hành hệ thống của GC-MS/MS phân tích thuốc trừ sâu trong cải xanh

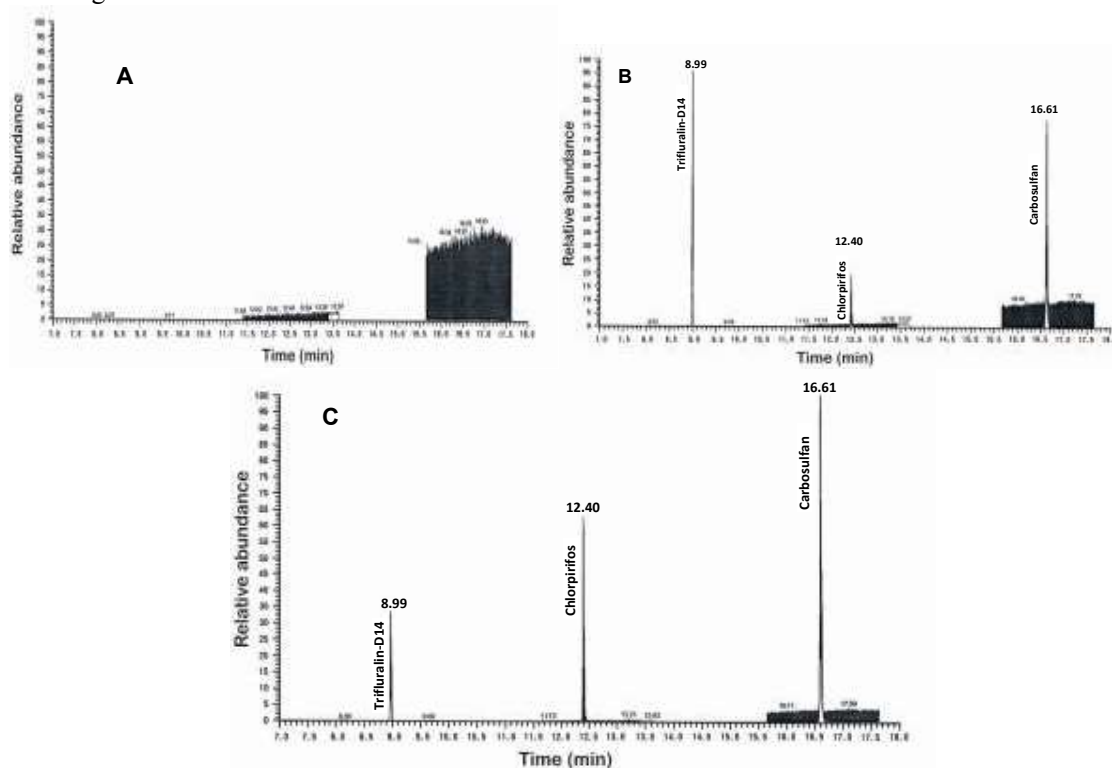
Thông số	
Sắc ký khí Trace 1300 Thermo Scientific	
Bộ tiêm mẫu tự động	TriPlus RSH Thermo Scientific
Cột phân tích	Agilent J&W DB -5MS UI, 30 m $\times$ 0.32 mm, 0.5 $\mu$ m (p/n 123-5536UI)
Chế độ buồng tiêm	Splitless

Áp suất buồng tiêm	165.47 KPa
Nhiệt độ buồng tiêm	250 °C
Dòng Purge	5 mL/phút
Tổng dòng	20 mL/phút
Pha động	Helium, 2.5 mL/phút
Nhiệt độ buồng cột	75 °C (0 phút); 25 °C/phút to 150 °C (0 phút); 10 °C/phút to 280 °C (4 phút)
Thể tích mẫu	2 µL
Khối phổ TSQ 8000 Thermo Scientific	
Chế độ ion hóa	Electron Impact (EI)
Nhiệt độ transfer line	290 °C
Nhiệt độ ion hóa	250 °C
Khí va đập	Argon

### 3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

#### 3.1 Độ đặc hiệu của phương pháp

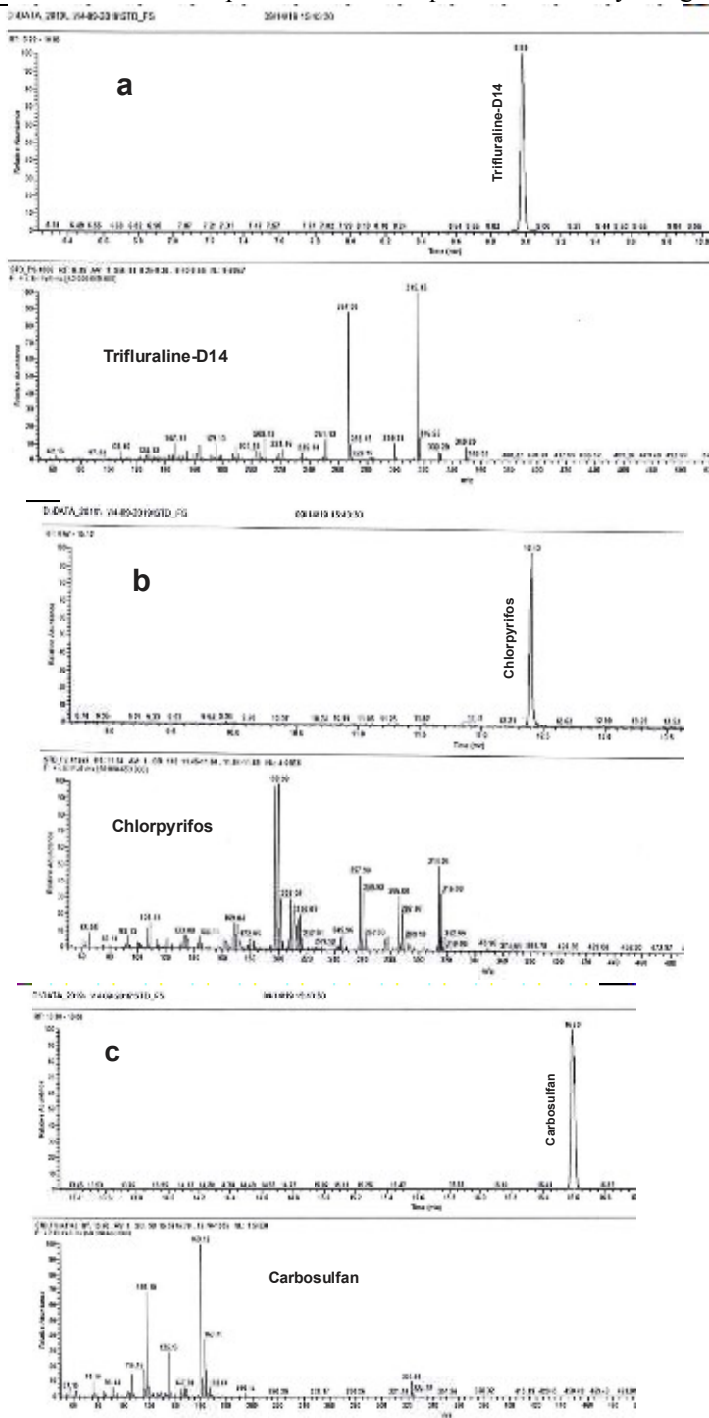
Để thẩm định độ chính xác của phương pháp phân tích dư lượng thuốc trừ sâu trong rau cải xanh, các thông số như độ đặc hiệu, độ tuyến tính, giới hạn phát hiện, độ chính xác và độ lặp được đánh giá theo hướng dẫn như quy định trong các tài liệu EC/657/2002 [19], ISO 17025: 2017 [20] và AOAC 2016 [21]. Độ đặc hiệu của phương pháp được xác định bằng cách phân tích mẫu trắng và các mẫu thêm chuẩn. Phổ sắc ký được khảo sát ở chế độ full scan với tín hiệu mạnh phổ được đặt từ 50-560 m/z. Kết quả thu được như trong Hình 01.



Hình 01. Khối phổ trong xác định độ đặc hiệu của phương pháp: (a) mẫu trắng; (b) mẫu trắng thêm 0.020 mg/kg trifluraline-D14, 0.005 mg/kg chlorpyrifos, 0.025 mg/kg carbosulfan; (c) mẫu trắng thêm 0.020 mg/kg trifluraline-D14, 0.050 mg/kg chlorpyrifos, 0.100 mg/kg carbosulfan;

Theo kết quả được trình bày trong Hình 1, không có tín hiệu nào thu được trong phổ sắc ký của mẫu trắng, điều này chứng tỏ không có các hoạt chất thuốc trừ sâu trong mẫu rau cải xanh (Hình 1a). Ngược lại, khi thêm các chất chuẩn trifluraline-D14, chlorpyrifos và carbosulfan vào mẫu rau, các peak đã xuất

hiện tại các thời gian lưu 8,99 phút, 12,40 phút và 16,61 phút (Hình 1b và Hình 1c). Sự khác biệt về phần trăm tương đối giữa các peak trong Hình 1b và Hình 1c do nồng độ các hoạt chất thay đổi, điều này xác nhận tính đặc hiệu cao của phương pháp. Các hoạt chất trong phổ sắc ký được định danh bằng cách so sánh với cơ sở dữ liệu MS của NIST MS phiên bản 2.2 kết quả được trình bày trong Hình 02 và Bảng 02.



Hình. 02. Khối phổ định danh các chất được sử dụng trong phương pháp: (a) chất nội chuẩn trifluraline-D14; (b) chlorpyrifos; (c) carbosulfan.

Bảng 02. Định danh các hoạt chất bằng GC-MS/MS

Chất phân tích	Thời gian lưu (phút)	Mảnh ion đặc hiệu (m/z)	Ion sơ cấp (m/z)	Ion thứ cấp (m/z)
Trifluraline-D14	8.99	163, 167, 209, 251, 315	315	267
Chlorpyrifos	12.40	65, 97, 125, 197, 258, 314	197	169
Carbosulfan	16.61	76, 107, 118, 160, 163, 323	118	76

Mảnh ion thứ cấp cho độ nhạy cao nhất khi định lượng (diện tích peak lớn nhất) đối với chlorpyrifos và carbosulfan tương ứng là 169 và 76, đây là các ion con của các mảnh sơ cấp 197 và 118.

### 3.2 Khoảng nồng độ định lượng các hoạt chất

Khoảng tuyến tính dùng để định lượng các hoạt chất thuốc trừ sâu trong cải bẹ xanh được khảo sát dựa trên phương pháp nội chuẩn. Phương trình hồi quy được xây dựng là tương quan giữa tỷ lệ diện tích peak của từng loại hoạt chất thuốc trừ sâu so với diện tích peak của chất nội chuẩn với tỷ lệ nồng độ. Kết quả thu được về khoảng tuyến tính, phương trình đường hiệu chuẩn và hệ số tương quan được trình bày trong Bảng 03.

Bảng 03. Đường hiệu chuẩn trong định lượng các hoạt chất chlorpyrifos và carbosulfan

Chất phân tích /thời gian	Khoảng nồng độ (mg·kg <sup>-1</sup> )	Area <sub>pesticide</sub> /Area <sub>isd</sub> = intercept + slope*[pesticide]/[isd]		Hệ số tương quan (R <sup>2</sup> )
		Slope	Intercept	
<b>Chlorpyrifos</b>				
Ngày 1	0.01 – 0.2	0.01066	0.08881	0.9997
Ngày 2	0.01 – 0.2	0.01597	0.09185	0.9998
Ngày 3	0.01 – 0.2	0.01102	0.09620	0.9995
<b>Carbosulfan</b>				
Ngày 1	0.05 – 0.3	0.00104	-0.02383	0.9998
Ngày 2	0.05 – 0.3	0.00389	-0.12670	0.9984
Ngày 3	0.05 – 0.3	0.00106	-0.02610	0.9992

Đường hiệu chuẩn thu được với nồng độ chlorpyrifos nằm trong khoảng từ 0,01 đến 0,2 mg/kg và với hệ số tương quan (R<sup>2</sup>) là □ 0,999. Trong khi đường hiệu chuẩn cho carbosulfan nằm trong khoảng nồng độ từ 0,02 mg/L đến 0,3 mg/kg với R<sup>2</sup> 0,999. Sự ổn định tuyến tính đã được khảo sát, trong ba ngày khác nhau, hệ số tương quan thu được đối với cả chlorpyrifos và carbosulfan là từ 0,998 đến 0,999, cao hơn nhiều so với giá trị cần thiết cho phương pháp phân tích định lượng (0,995). Kết quả cho thấy cả hai đường hiệu chuẩn đều đạt yêu cầu để xác định dư lượng các hoạt chất thuốc trừ sâu trong cải xanh.

### 3.3 Giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của phương pháp

Giới hạn phát hiện phương pháp (MDL), giới hạn định lượng phương pháp (MQL) xác định dư lượng các hoạt chất thuốc trừ sâu trong cải xanh được tính dựa trên phân tích mẫu thêm chuẩn. 11 thí nghiệm lặp lại cho ba mẫu thêm chuẩn được thực hiện. MDL được tính bằng ba lần độ lệch chuẩn (SD) và MQL bằng mười lần SD. Kết quả được như trong Bảng 04.

Bảng 04. MDL, MQL trong phép định lượng các hoạt chất thuốc trừ sâu trong rau cải xanh

Mẫu	Thêm chuẩn (mg·kg <sup>-1</sup> )	Nồng độ (mg·kg <sup>-1</sup> )	SD (mg·kg <sup>-1</sup> )	MDL (mg·kg <sup>-1</sup> )	MQL (mg·kg <sup>-1</sup> )
<b>Chlorpyrifos</b>					
Sample 1	0.010	0.0113	0.00085	0.0026	0.0085
Sample 2	0.015	0.0155	0.00098	0.0029	0.0098
Sample 3	0.020	0.0196	0.00079	0.0024	0.0079
<b>Carbosulfan</b>					
Sample 1	0.06	0.0586	0.00419	0.0126	0.0419
Sample 2	0.07	0.0712	0.00374	0.0112	0.0374
Sample 3	0.08	0.0794	0.00315	0.0095	0.0315

Như thể hiện trong Bảng 4, MDL thấp hơn 0,0029 mg/kg đối với chlorpyrifos và thấp hơn 0,0126 mg/kg đối với carbosulfan. Vì vậy, MDL và MQL để xác định chlorpyrifos được công bố lần lượt là 0,003 mg/kg và 0,01 mg/kg. MDL và MQL để xác định carbosulfan được công bố là 0,015 mg/kg và 0,05 mg/kg. So sánh với mức dư lượng tối đa như được quy định theo EU 686 và EFSA2008 [22, 23] thì các giá trị của MDL thu được đã xác nhận phương pháp này có độ nhạy cao để xác định chlorpyrifos và carbosulfan trong rau.

### 3.4 Độ đúng và độ lặp của phương pháp

Độ thu hồi và độ lặp lại của phương pháp được xác nhận dựa trên phân tích các mẫu thêm chuẩn ở ba mức nồng độ các hoạt chất thuốc trừ sâu vào mẫu rau cải xanh trước khi xử lý và phân tích mẫu. Kết quả được thể hiện trong Bảng 05. Hiệu suất thu hồi tính được từ 96-101% đối với chlorpyrifos và từ 96-99% đối với carbosulfan. Kết quả này chứng minh phương pháp có độ chính xác cao cho cả việc định lượng chlorpyrifos và carbosulfan trong mẫu cải xanh.

Bảng 05. Độ thu hồi của phương pháp phân tích dư lượng hoạt chất chlorpyrifos và carbosulfan trong cải xanh

Mẫu	Nồng độ thêm chuẩn (mg/kg)	Mẫu trắng (mg/kg)	Mẫu thêm chuẩn (mg/kg)	Nồng độ thu hồi (mg/kg)	Hiệu suất thu hồi (%)
Chlorpyrifos					
Mẫu 1	0.03	ND	0.029	0.029	96
Mẫu 2	0.10	ND	0.101	0.101	101
Mẫu 3	0.15	ND	0.146	0.146	97
Carbosulfan					
Mẫu 1	0.05	ND	0.049	0.049	97
Mẫu 2	0.1	ND	0.099	0.099	99
Mẫu 3	0.15	ND	0.144	0.144	96

Độ lặp lại của phương pháp thu được khi phân tích lặp sáu lần trên ba mẫu thêm chuẩn khác nhau. Độ lệch chuẩn tương đối (RSD) quan sát được đối với chlorpyrifos và carbosulfan tương ứng thấp hơn 4,60% và 3,44% (Bảng 06). Kết quả cho thấy phương pháp có độ lặp rất cao trong phân tích dư lượng thuốc trừ sâu trên rau cải xanh.

Mẫu	Nồng độ thêm chuẩn (mg/kg <sup>-1</sup> )	Nồng độ (mg/kg <sup>-1</sup> )	SD (mg/kg <sup>-1</sup> )	RSD (%)
Chlorpyrifos				
Mẫu 1	0.03	0.029	0.0008	2.83
Mẫu 2	0.1	0.101	0.0033	3.24
Mẫu 3	0.15	0.145	0.0067	4.60
Carbosulfan				
Mẫu 1	0.05	0.048	0.0017	3.44
Mẫu 2	0.1	0.098	0.0021	2.10
Mẫu 3	0.25	0.239	0.0042	1.74

Bảng 06. Độ lặp lại của phương pháp (n=6)

### 3.5 Ứng dụng phương pháp trên phân tích mẫu thật

Phương pháp được ứng dụng để phân tích 35 mẫu rau thực tế, kết quả được tổng hợp và trình bày ở Bảng 07.

Bảng 07. Kết quả áp dụng phương pháp phân tích trên mẫu thật

Hoạt chất	Chlorpyrifos	Carbosulfan
Số lượng mẫu	36	34
Số lượng mẫu có nồng độ > MDL	11/36 (>0.003 mg/kg)	0/34 (>0.01 mg/kg)
Số lượng mẫu đạt yêu cầu	29/36	34

Nồng độ cho phép tối đa của chlorpyrifos và carbosufan lần lượt là 0.01 mg/kg và 0.05 mg/kg. Như kết quả thu được, tất cả các mẫu rau đều đạt yêu cầu về chất lượng đối với dư lượng carbosufan. Tuy nhiên số lượng mẫu rau có dư lượng của chlorpyrifos vượt ngưỡng cho phép chiếm 19.4%, đây là một tỉ lệ cao cho thấy việc sử dụng loại thuốc trừ sâu này trong quá trình canh tác chưa đúng quy định và gây nên mối nguy hại cho sức khỏe người tiêu dùng.

#### 4. KẾT LUẬN

Phương pháp phân tích dư lượng các hoạt chất thuốc trừ sâu trên rau cải xanh bằng GC-MS/MS kết hợp với kỹ thuật chiết pha rắn phân tán QuEChERS trong quá trình chuẩn bị mẫu được thẩm định thành công trên nền trên nền mẫu thực tế. Các kết quả thu được cho thấy phương pháp có độ đặc hiệu cao, độ chính xác và độ lặp tốt, đạt yêu cầu các tiêu chuẩn của Bộ Y tế Việt Nam và của Châu Âu về phân tích đánh giá dư lượng chlorpyrifos và carbosulfan trên rau. Quá trình thẩm định phương pháp được thực hiện bằng các hóa chất, chất chuẩn và thiết bị theo đúng yêu cầu cho một phương pháp định lượng được quy định cụ thể trong các tiêu chuẩn quốc tế. Điều này cho thấy kết quả thu được là hoàn toàn tin cậy và áp dụng được trong thực tế. Đây cũng là phương pháp hiện đại có độ nhạy cao nhất để kiểm soát dư lượng của các loại hoạt chất thuốc trừ sâu trên các loại rau quả và có thể áp dụng trên nhiều loại nông sản khác.

#### LỜI CẢM ƠN

Các tác giả xin cảm ơn Trường Đại học Công nghiệp Thành phố Hồ Chí Minh đã hỗ trợ tài chính cho đề tài này.

#### TRÍCH DẪN

- [1] M.W. Aktar, D. Sengupta, and A. Chowdhury, Impact of pesticides use in agriculture: their benefits and hazards. *Interdisc Toxicol*, vol. 2, no.1, pp.1–12, 2009.
- [2] K.H. Kim, E. Kabir, and S.A. Jahan. Exposure to pesticides and the associated human health effects. *Science of the Total Environment*, vol. 575, pp. 525-535, 2017.
- [3] P. Nicolopoulou-Stamati, S. Maipas, C. Kotampasi, P.Stamatis, and L. Hens, Chemical Pesticides and Human Health: The Urgent Need for a New Concept in Agriculture, *Frontiers in Public Heal*, vol. 4, pp. 148, 2016.
- [4] M.C.R. Alavanja, M. K. Ross, and M.R. Bonner, Increased Cancer Burden Among Pesticide Applicators and Others Due to Pesticide Exposure. *Pesticides Exposure and Cancer*, vol. 63, pp. 120-142, 2013.
- [5] M.R.C. Alavanja, J. A. Hoppin, and F. Kamel, Health Effects Of Chronic Pesticide Exposure: Cancer and Neurotoxicity. *Annual Review of Public Health*, vol. 25, pp. 155-197, 2004.
- [6] R. Betarbet, T.B. Sherer, G. MacKenzie, M. Garcia-Osuna, Panovand A.V., Greenamyre J.T., Chronic systemic pesticide exposure reproduces features of Parkinson’s disease. *Nature America Inc*, vol. 3, pp. 1301-1306, 2000.
- [7] R.W. Bretveld, C.M.G. Thomas, P.T.J. Scheepers, G.A. Zielhuis, and N. Roeleveld, Pesticide exposure: the hormonal function of the female reproductive system disrupted? *Reproductive Biology and Endocrinology*, vol. 4, no. 30, pp. 1-14, 2006.
- [8] A.F.S. Amaral, Pesticides and asthma: challenges for epidemiology. *Frontiers in Public Health*, vol. 2, no. 6, pp. 1-3, 2014.
- [9] E. Jerschow, A.P. Ginn, G. Vos, N. Vernon, S. Jariwala, G. Hudes, and D. Rosenstreich, Dichlorophenol-containing pesticides and allergies: results from the US National Health and Nutrition Examination Survey 2005-2006. *Annals of Allergy, Asthma & Immunology*, vol. 109, pp. 420-425, 2012.

- [10] Y. Yuan, C. Chen, C. Zheng, X. Wang, G. Yang, Q. Wang, and Z. Zhang, Residue of chlorpyrifos and cypermethrin in vegetables and probabilistic exposure assessment for consumers in Zhejiang Province, *Food Control*, vol. 36, pp. 63-68, 2014.
- [11] Kiwango, P. A., Kassim, N. and Kimanya, M. E. (2018). Pesticide Residues in Vegetables: Practical Interventions to Minimize the Risk of Human Exposure in Tanzania. *Current Journal of Applied Science and Technology*, vol. 26, pp. 1-18.
- [12] M.F.A. Ramadan, M.M.A. Abdel-Hamid, M.M.F. Altorgoman, H.A AlGaramah, M.A Alawi, A.A Shati, H.A. Shweeta, and N.S. Awwad, Evaluation of Pesticide Residues in Vegetables from the Asir Region, Saudi Arabia. *Molecules*, vol. 25, no. 205, pp.1-20 2020.
- [13] B.M. Keikotlhaile, P. Spanogheand, W. Steurbaut, Effects of food processing on pesticide residues in fruits and vegetables: A meta-analysis approach. *Food and Chemical Toxicology*, vol. 48, pp. 1–6, 2010.
- [14] Foods of Plant Origin-Determination of pesticide residues using GC-MS and/or LC-MS/MS following acetonitrile extraction/partitioning and clean-up by dispersive SPE -QuEChERS-method. BS EN 15662:2008, British Standard, 2008.
- [15] FAO. (2016). Submission and evaluation of pesticide residues data for the estimation of maximum residue levels in food and feed. Food and Agriculture Organization of the United Nations.
- [16] Sampling manual. United State Department of Agriculture, 2019.
- [17] Pesticide residues in foods by acetonitrile extraction and partitioning with magnesium sulfate. *Journal of AOAC International*, 2007.
- [18] C. Ciscato, C.Barbosa, and A. Gebara, Analysis of Pesticide Residues in Mango by GC/MS/MS With Bond Elut QuEChERS EN Kits Agilent Technologies, Application note, 2015.
- [19] Commission Decision of 12 August 2002 implementing Council Directive 96/23/EC concerning the performance of analytical methods and the interpretation of results. (2002/657/EC). *Official Journal of the European Communities*, 2002.
- [20] Appendix F: guidelines for standard method performance requirements. *Journal of AOAC International*, 2016.
- [21] General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. *International Standard. ISO/IEC 17025*, 2017.
- [22] Amending Annexes II and III to Regulation (EC) No 396/2005 of the European Parliament and of the Council as regards maximum residue levels for chlorpyrifos, chlorpyrifos-methyl and triclopyr in or on certain products. The European Commission- *Official Journal of the European Union*, 2018.
- [23] MRLs of concern for the active substances benfuracarb and carbosulfan. *European Food Safety Authority Scientific Report, EFSA*. vol 171, pp 1-26, 2008.

*Ngày nhận bài: 15/04/2020*

*Ngày chấp nhận đăng: 10/05/2020*