

# Ứng dụng phương pháp *GC-MS/MS* để định lượng đồng thời dư lượng 5 loại thuốc trừ sâu thuộc nhóm phosphor hữu cơ và pyrethroid thường nhiễm trong khoai lang (rau và củ)

Nguyễn Thị Thúy Nga, Nguyễn Thị Ngọc Vân\*  
Phạm Thị Tố Liên, Nguyễn Ngọc Nhã Thảo  
Trường Đại học Y Dược Cần Thơ

## Summary

A GC-MS/MS was developed for determination of 5 pesticides (chlorpyrifos-ethyl, chlorpyrifos-methyl, diazinon, cypermethrin and permethrin) in sweet potato leaves and roots. The pesticide residues were extracted from samples using QuEChERS. The chromatography was performed as: Column (HP-5MS Ultra Inert 30 m x 250  $\mu$ m x 0.25  $\mu$ m); Carrier gas – Helium; carrier gas speed -1.1 ml/minute; Heat program - 60°C hold 1 minute, increased 40°C/minute to 170°C, then increased 10°C/minute to 300°C hold 3 minute. Detector - triple quadrupole mass spectrometer system using positive and negative electrospray ionization and Multiple Reaction Monitoring mode. The method was validated. The recovery range was 82.2 - 113 % with RSD < 3.5 % and the limit of detection (LOD) ranged at 0.018 ppb - 0.103 ppb. The method proved desirably helpful for analysis of the mentioned pesticide residues in sweet potato leaves and roots.

**Keywords:** Pesticide residue, GC-MS/MS, sweet potato.

## Đặt vấn đề

Khoai lang là một loài cây nông nghiệp là một nguồn cung cấp rau củ quan trọng, cung cấp nhiều tinh bột; chất xơ tiêu hóa; vitamin A, vitamin B6, vitamin C cho cơ thể con người nên được sử dụng trong vai trò của cả rau lẫn lương thực. Mặc dù có vị ngọt, nhưng khoai lang trên thực tế là thức ăn tốt cho những người mắc bệnh đái tháo đường do các nghiên cứu sơ bộ trên động vật cho thấy nó hỗ trợ cho sự ổn định nồng độ đường trong máu và làm giảm sức kháng insulin. Trong công nghiệp, người ta dùng khoai lang làm nguyên liệu sản xuất tinh bột và cồn công nghiệp.

Theo thống kê của Cục Bảo vệ thực vật, khoai lang được xếp vào nhóm nguy cơ bị nhiễm thuốc trừ sâu (TTS) [2]. Dược điển các nước

(Mỹ, Châu Âu, Anh, Nhật Bản...) đều có quy định mức dư lượng tối đa cho phép (MRL) của TTS trên nhiều đối tượng khác nhau. Tuy nhiên, nhiều thuốc hiện nay vẫn chưa có MRL trên khoai lang. Hiện nay, nồng độ 0,01 mg/kg được xem là giá trị MRL chung của những thuốc chưa có MRL [5]. Đây là mức giới hạn khá thấp, đòi hỏi các phương pháp phân tích đủ độ nhạy cần thiết. Phân tích đa dư lượng TTS thường gặp nhiều khó khăn do các thuốc này có tính chất khác nhau về độ phân cực, tính bay hơi, độ tan ... dẫn đến quy trình xử lý mẫu thường khó đạt độ thu hồi khi thẩm định quy trình. Trước đây các phương pháp thường chỉ phân tích từng nhóm TTS, gần đây phương pháp QuEChERS (viết tắt của Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged và Safe) đã được giới thiệu và xây dựng phương pháp để phân tích TTS trong rau củ [3, 4]. Nghiên cứu này được tiến hành với mục tiêu xây dựng và thẩm định quy trình định lượng đồng thời cypermethrin,

Chịu trách nhiệm: Nguyễn Thị Ngọc Vân

Email: nguyenthingocvanct@gmail.com

Ngày nhận: 18/8/2020

Ngày phản biện: 13/9/2020

Ngày duyệt bài: 28/12/2020

permethrin, chlorpyrifos ethyl, chlorpyrifos methyl và diazinon có trong khoai lang bằng phương pháp sắc ký khí đầu dò khối phổ, ứng dụng quy trình đã thẩm định xác định dư lượng cypermethrin, permethrin, chlorpyrifos ethyl, chlorpyrifos methyl và diazinon có trong khoai lang bằng phương pháp sắc ký khí trên địa bàn quận Ninh Kiều, Tp. Cần Thơ.

### **Nguyên vật liệu và phương pháp nghiên cứu**

#### **Nguyên liệu**

Các dung môi acetonitril, iso-octan, nước cất đạt chuẩn **HPLC** (Merck- Đức); các hóa chất acid acetic, MgSO<sub>4</sub>, NaCl khan, CH<sub>3</sub>COONa, chất hấp phụ PSA (primary secondary amines), chất hấp phụ C<sub>18</sub>, GCB.

Chất chuẩn gồm 5 TTS: Cypermethrin, permethrin, chlorpyrifos-ethyl, chlorpyrifos-methyl và diazinon của Hãng Dr. Ehrenstofer; nội chuẩn TPP và chlorpyrifos d10 (CPR d10) của Hãng Dr. Ehrenstofer.

#### **Thiết bị**

Máy sắc ký khí GC D7000 Triple Quad Agilent (Mỹ).

#### **Đối tượng nghiên cứu**

Năm thuốc được khảo sát bao gồm: Cypermethrin, permethrin (nhóm cúc tổng hợp), chlorpyrifos-ethyl, chlorpyrifos-methyl và diazinon (nhóm phospho hữu cơ). Năm thuốc này đại diện cho các thuốc trừ sâu thuộc 2 nhóm phổ biến trong danh mục thuốc bảo vệ thực vật (BVTV) của Bộ Nông nghiệp và PTNT<sup>[1]</sup>.

#### **Mẫu trắng**

Hỗn hợp rau lang và rễ củ khoai lang không sử dụng TTS.

#### **Mẫu giả lập**

Được chuẩn bị bằng cách thêm chất phân tích với nồng độ xác định vào mẫu trắng.

#### **Phương pháp nghiên cứu**

##### **Quy trình xử lý mẫu**

Dựa trên quy trình xử lý mẫu QuEChERS theo AOAC 2007.01<sup>[4]</sup> và theo EN 15662<sup>[9]</sup>, kết hợp 2 quy trình. Cụ thể như sau: Cân 10 g mẫu chính xác tới 0,05 mg vào ống ly tâm 50 ml. Cho vào 5-10 ml nước, vortex 1 phút. Để yên 10 phút. Thêm 10 ml acetonitril 1% acid acetic; vortex 1 phút; lắc xoáy 30 phút. Làm sạch

dịch chiết bằng cách cho vào hỗn hợp 1,5 gam natri acetat và 6 gam magnesi sulfat, vortex kỹ sau đó tiến hành ly tâm 4 phút ở tốc độ 4000 vòng/phút ta thu được dịch chiết. Chuyển 7 ml dịch chiết trên cho vào 400 mg PSA, 100 mg C<sub>18</sub>, 400 mg GCB và 1 gam MgSO<sub>4</sub>. Vortex kỹ tiến hành ly tâm 1 phút. Rút lấy 4 ml thổi khô bằng khí N<sub>2</sub> thu được cặn, hoà tan cặn trong 400 µl isoocetan rồi đem phân tích bằng **GC-MS/MS**.

##### **Khảo sát, lựa chọn điều kiện khối phổ**

Trong nghiên cứu này, nguồn ion hóa EI với chế độ ion dương đã được sử dụng. Để xác định thời gian lưu của các TTS, sử dụng chế độ quét (scan) với năng lượng ion hóa là 70 eV. Các ion này được lựa chọn làm ion phân tử để tiếp tục được bắn phá thành các ion sản phẩm. Xác định các điều kiện **MS/MS** bằng cách thực hiện phân tích dung dịch chuẩn hỗn hợp các TTS và lựa chọn bắn phá một ion phân tử để thu được hai ion sản phẩm ứng với mỗi chất. Một số TTS (như permethrin...), có thể lựa hai ion phân tử khác nhau, mỗi ion phân tử được bắn phá để thu lấy một ion sản phẩm. Ion sản phẩm có tín hiệu lớn và ổn định hơn được sử dụng để làm ion định lượng, ion còn lại để làm ion định tính.

##### **Lựa chọn điều kiện sắc ký**

Khảo sát các điều kiện bao gồm: Cột sắc ký, khí mang, tốc độ khí mang, chương trình nhiệt độ, nhiệt độ buồng tiêm mẫu, nhiệt độ MS1 và MS2, thể tích bơm mẫu, kiểu bơm không chia dòng.

##### **Thẩm định quy trình phân tích**

Thẩm định quy trình phân tích theo hướng dẫn của AOAC<sup>[4]</sup> bao gồm các chỉ tiêu: Tính tương thích hệ thống, tính đặc hiệu, tính tuyến tính, giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ), độ đúng và độ chính xác, độ chính xác trung gian.

##### **Xử lý số liệu**

Sử dụng phần mềm Mass Hunter analysis, Microsoft Excel để tính toán và xử lý thống kê.

##### **Kết quả nghiên cứu**

##### **Khảo sát, lựa chọn điều kiện khối phổ**

Kết quả điều kiện phân mảnh của 5 thuốc BVTV nghiên cứu được thể hiện trong bảng 1.

**Bảng 1. Kết quả khảo sát điều kiện khối phổ**

Hoạt chất	Ion phân tử (m/z)	Ion phân mảnh (m/z)	Ghi chú
Chlorpyrifos - ethyl	196,9	169,0	đl
	198,9	171,0	đt
Chlorpyrifos - methyl	285,9	93,0	đl
	124,9	47,0	đt
Diazinon	137,1	84,0	đl
	137,1	54,0	đt
Cypermethrin	163,0	127,0	đl
	163,0	91,0	đt
Permethrin	162,9	91,1	đl
	182,9	155,1	đt
TPP (IS)	326,0	325,0	đl
	326,0	169,0	đt
CPR - d10	323,7	259,7	đl
	198,7	169,7	đt

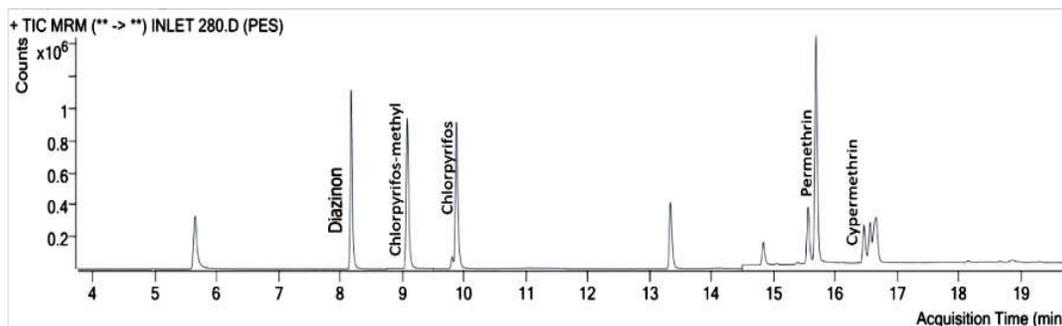
\*đt: định tính, đl: định lượng

### Lựa chọn điều kiện sắc ký

**Bảng 2. Điều kiện sắc ký tách hỗn hợp 5 TTS và 2 nội chuẩn**

<b>Cột tách</b>	HP - 5MS Ultra Inert 30 m x 250 μm x 0,25 μm
<b>Khí mang</b>	Heli
<b>Tốc độ khí mang</b>	1,1 ml/phút
<b>Chương trình nhiệt độ</b>	60 °C giữ 1 phút, tăng 40 °C/ phút lên 170 °C, sau đó tăng 10 °C/ phút đến 300 °C giữ 3 phút.
<b>Nhiệt độ buồng tiêm</b>	280 °C
<b>Nhiệt độ source</b>	280 °C
<b>MS1</b>	150 °C
<b>MS2</b>	150 °C
<b>Thể tích bơm mẫu</b>	1 μl
<b>Kiểu bơm</b>	Không chia dòng

### Thẩm định quy trình phân tích



Name	Name	RT	Resp.	ISTD Resp	Final Conc. Units	Ratio
Diazinon	Triphenyl phosphate	8.169	861514	404673	ND ng/ml	86.1
Chlorpyrifos-methyl	Chlorpyrifos-D10	9.076	911174	109491	ND ng/ml	97.8
Chlorpyrifos	Chlorpyrifos-D10	9.873	985409	109491	ND ng/ml	98.4
Permethrin, (1R)-cis-	Triphenyl phosphate	15.681	1766965	404673	ND ng/ml	35.4
Cypermethrin	Triphenyl phosphate	16.654	544074	404673	ND ng/ml	56.7

**Hình 1. Sắc ký đồ 5 loại TTS và 2 nội chuẩn phân tích ở điều kiện lựa chọn**

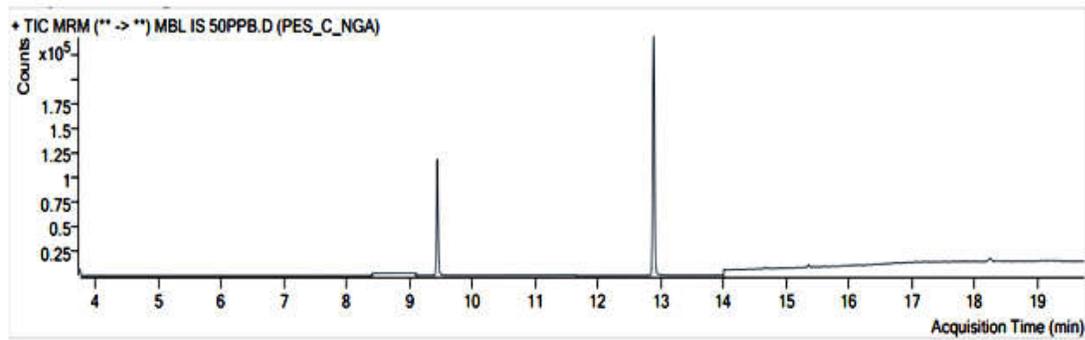
#### Tính phù hợp hệ thống

Tiêm 6 lần lặp lại hỗn hợp chuẩn các TTS có cùng nồng độ 200 ppb và IS có nồng độ 50 ppb. Kết quả cho thấy RSD thời gian lưu là rất thấp (< 1%) và RSD của tỉ lệ diện tích pic của TTS và nội chuẩn dưới 3,5% cho tất cả 5 TTS (hình 1), đáp ứng yêu cầu theo AOAC (RSD < 15%).

#### Tính đặc hiệu

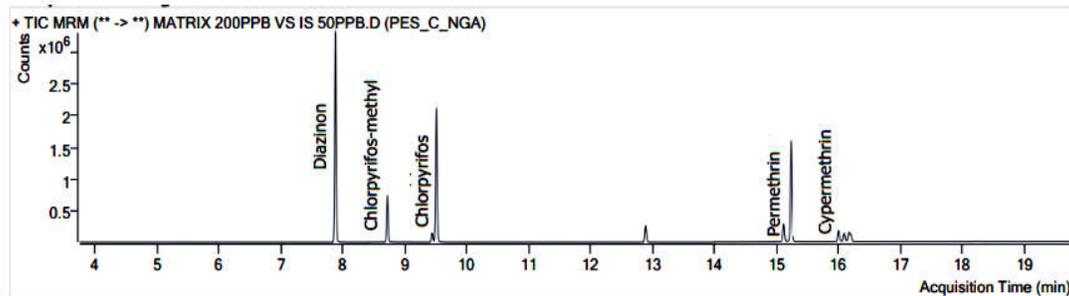
Tiến hành phân tích mẫu trắng, mẫu chuẩn và mẫu trắng thêm chuẩn. Kết quả phân tích được trình bày trong hình 2 cho thấy ở sắc ký đồ

mẫu trắng không xuất hiện pic trùng thời gian lưu với các chất cần phân tích so với sắc ký đồ của hỗn hợp các chất chuẩn. Trên sắc ký đồ của mẫu trắng thêm chuẩn có xuất hiện các pic có thời gian lưu trùng với các chất phân tích trong mẫu chuẩn. Hơn nữa, với mỗi chất phân tích đều có hai ion sản phẩm dùng để định tính và định lượng, phương pháp đạt yêu cầu số điểm xác nhận tối thiểu với hoạt chất là 4 điểm (1 ion mẹ và 1 ion con như bảng 1). Như vậy phương pháp có tính đặc hiệu đạt yêu cầu.



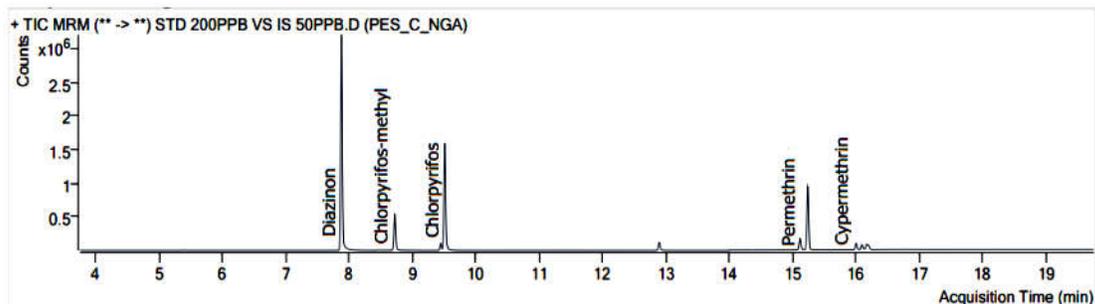
Name	Name	RT	Resp.	ISTD Resp	Final Conc. Units	Ratio
Chlorpyrifos-methyl	Chlorpyrifos-D10	8.562	322	125300	ND ng/ml	79.7
Chlorpyrifos	Chlorpyrifos-D10	9.439	10832	125300	ND ng/ml	40.3
Cypermethrin	Triphenyl phosphate	15.920	4786	139806	ND ng/ml	4.3

a



Name	Name	RT	Resp.	ISTD Resp	Final Conc. Units	Ratio
Diazinon	Triphenyl phosphate	7.876	1211925	147465	ND ng/ml	130.8
Chlorpyrifos-methyl	Chlorpyrifos-D10	8.715	197681	147625	ND ng/ml	133.9
Chlorpyrifos	Chlorpyrifos-D10	9.506	1336981	147625	ND ng/ml	103.0
Permethrin, (1R)-cis-	Triphenyl phosphate	15.234	1221679	147465	ND ng/ml	36.8
Cypermethrin	Triphenyl phosphate	15.996	589296	147465	ND ng/ml	30.0

b



Name	Name	RT	Resp.	ISTD Resp	Final Conc. Units	Ratio
Diazinon	Triphenyl phosphate	7.878	1249830	79070	ND ng/ml	131.0
Chlorpyrifos-methyl	Chlorpyrifos-D10	8.718	160338	114292	ND ng/ml	133.2
Chlorpyrifos	Chlorpyrifos-D10	9.511	1058578	114292	ND ng/ml	103.0
Permethrin, (1R)-cis-	Triphenyl phosphate	15.237	737352	79070	ND ng/ml	37.2
Cypermethrin	Triphenyl phosphate	15.999	351219	79070	ND ng/ml	30.1

c

Hình 2. Sắc ký đồ thẩm định tính đặc hiệu của 5 TTS  
(a: mẫu trắng, b: mẫu chuẩn, c: mẫu trắng thêm chuẩn)

### Khoảng tuyến tính

Mẫu trắng giả lập được chiết theo quy trình thu lấy dịch chiết, pha dung dịch hỗn hợp chuẩn trên dịch chiết ở các nồng độ 10, 20, 50, 100, 200 ppb. Nồng độ nội chuẩn được giữ cố định 50 ppb.

Xây dựng đường phụ thuộc giữa tỷ lệ diện tích pic TTS với diện tích pic nội chuẩn và nồng độ tương ứng. Các đường chuẩn được lập theo phần mềm của thiết bị (Mass Hunter GCQQQ). Kết quả khoảng tuyến tính, phương trình hồi quy và hệ số tương quan của từng chất được trình bày ở bảng 3.

### LOD và LOQ

Mẫu trắng được chiết theo quy trình xử lý

mẫu đã xây dựng để thu lấy dịch chiết, thêm một lượng hỗn hợp chuẩn thuốc BVTV vào, rồi tiến hành pha loãng dần để đạt nồng độ xác định. LOD và LOQ được xác định dựa vào giá trị số tín hiệu/ nhiễu (S/N) tại nồng độ thấp nhất mà S/N lần lượt 3 và 10.

### Độ đúng và độ lặp lại

Tiến hành trên mẫu giả lập. Thêm một lượng hỗn hợp chuẩn TTS vào mẫu trắng và chiết. Thực hiện ở 3 nồng độ thấp LQC (10 ppb), trung bình MQC (50 ppb) và cao HQC (100 ppb). Độ đúng được xác định dựa trên % lượng chất thu hồi so với lượng chuẩn đã thêm vào. Độ lặp lại được đánh giá dựa vào RSD của 6 lần làm ở cùng nồng độ. Kết quả thẩm định được thể hiện trong bảng 3.

**Bảng 3. Kết quả thẩm định phương pháp phân tích**

Hoạt chất	Khoảng tuyến tính (ppb)	PT hồi quy	HS tương quan ( $r^2$ )	LOD (ppb)	LOQ (ppb)	Độ đúng và độ lặp lại					
						LQC (10 ppb)		MQC (50 ppb)		HQC (100 ppb)	
						R%	RSD%	R%	RSD%	R%	RSD%
Chlorpyrifos - ethyl		$y = 2,532967x$	0,999	0,018	0,054	105,16	0,546	99,70	0,446	102,52	0,521
Chlorpyrifos - methyl		$y = 1,717117x$	0,999	0,053	0,162	105,16	0,546	99,70	0,446	102,52	0,521
Diazinon	10 - 200	$y = 1,466327x$	0,999	0,103	0,313	113,31	1,850	104,92	1,767	111,12	3,488
Cypermethrin		$y = 0,455595x$	0,999	0,079	0,239	109,16	1,557	89,22	3,021	82,20	2,861
Permethrin		$y = 0,647668x$	0,999	0,089	0,271	97,39	1,233	93,58	2,507	101,52	2,681

**Nhận xét:** Kết quả thẩm định cho thấy trong khoảng nồng độ 10 - 200 ppb có sự tương quan tuyến tính giữa nồng độ các TTS, tỉ lệ diện tích pic của chất phân tích và nội chuẩn với hệ số tương quan  $r^2 = 0,999$ . Khoảng tuyến tính rộng và bao trùm cả MRL (0,01 mg/ kg tương ứng 10 ppb) của các chất phân tích. LOD và LOQ của 5 chất cần phân tích giá trị tương đối thấp trong khoảng LOD (0,018 ppb - 0,103 ppb), LOQ được

xác định (0,054 - 0,313 ppb). Độ thu hồi trong khoảng 82,2 - 113% và RSD nhỏ hơn 3,5%. Như vậy, phương pháp đã xây dựng có độ thu hồi và độ lặp lại đạt yêu cầu theo quy định AOAC.

### Xác định dư lượng 5 thuốc trừ sâu trong mẫu khoai lang trên thị trường

12 mẫu khoai lang được thu mua trên siêu thị Co.opmart Cần Thơ. Kết quả xác định dư lượng TTS trong 12 mẫu được ghi trong bảng 4.

**Bảng 4. Kết quả xác định dư lượng TTS có trong khoai lang trên thị trường**

Hoạt chất	Nồng độ của các chất ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) trong các khoai lang											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Chlorpyrifos - ethyl	26,26	14,38	-	36,87	-	46,07	-	-	-	17,16	-	-
Chlorpyrifos - methyl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Diazinon	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cypermethrin	-	11,00	-	36,87	-	40,79	22,77	-	-	10,11	-	-
Permethrin	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

## Bàn luận

Với đặc thù nền mẫu phức tạp, dư lượng TTS ở nồng độ rất nhỏ nên việc lựa chọn quy trình xử lý mẫu và thiết bị phân tích phải đòi hỏi có khả năng làm sạch mẫu, phân tích đồng thời đa dư lượng với độ nhạy và độ đặc hiệu cao. Phương pháp QuEChERS được ứng dụng, dịch chiết được làm sạch bằng chiết phân tán pha rắn (d-SPE) để loại diệp lục tố, các chất hữu cơ nhờ chất hấp phụ PSA, GCB và C<sub>18</sub>. Kết quả cho thấy phương pháp xử lý mẫu cho hiệu suất thu hồi cao, độ lặp lại ổn định.

Theo TCVN 9333 : 2012 trong việc xác định dư lượng đối với các TTS có thể phân tích được đồng thời bằng cả hai kỹ thuật sắc ký lỏng và sắc ký khí ghép đầu dò khối phổ, so với **GC-MS/MS** thì **LC-MS/MS** có thể cho độ nhạy tốt hơn<sup>[6]</sup>. Tuy nhiên, đối với các phòng thí nghiệm không được trang bị thiết bị **LC-MS/MS** có thể sử dụng **GC-MS** hoặc **GC-MS/MS** để phân tích các TTS dễ bay hơi có độ phân cực từ kém đến trung bình. Do vậy, trong nghiên cứu này, kỹ thuật **GC-MS/MS** với nguồn ion hoá EI, bộ phân tích khối ba tứ cực được sử dụng để phân tích các TTS nhóm pyrethroid và phosphor hữu cơ là hợp.

Kết quả thẩm định phương pháp cho thấy độ đặc hiệu đạt yêu cầu với số điểm nhận dạng (IP) của các chất phân tích là 4. Phương pháp đã xây dựng có khả năng định tính và định lượng được đồng thời 5 TTS nghiên cứu với LOD trong khoảng từ 0,01 - 0,10 ppb. Như vậy giá trị LOD của phương pháp đã xây dựng tương đương hoặc thấp hơn so với các nghiên cứu về dư lượng TTS đã thực hiện. Chuẩn nội dùng trong nghiên cứu là chlorpyrifos d<sub>10</sub> đồng vị của chlorpyrifos-ethyl và triphenyl phosphat là đồng phân cypermethrin, đáp ứng yêu cầu phân tích do có tính chất tương tự chất phân tích nên loại bỏ được ảnh hưởng tới quá trình xử lý và phân tích mẫu. Việc lựa chọn chất nội chuẩn đồng vị cũng là xu thế chung của các nghiên cứu trên thế giới<sup>[6, 7, 8]</sup>.

Trong 12 mẫu khoai lang được lấy tại thị trường, có 6 mẫu phát hiện có dư lượng TTS và 6 mẫu không phát hiện có dư lượng TTS. Có 2 mẫu mỗi mẫu nhiễm 1 loại TTS. Có 4 mẫu nhiễm 2 loại TTS là chlorpyrifos ethyl và cypermethrin nhiễm trên 0,01 mg/kg (10 µg/kg), 2 loại thuốc trừ sâu này thuộc 2 nhóm khác nhau. Điều này phù hợp với kết quả của các nghiên cứu khảo sát trước đây, nông dân có thói quen dùng nhiều loại TTS khác nhau nằm trong các nhóm TTS khác nhau

trong trồng trọt.<sup>[3]</sup>

## Kết luận

Nghiên cứu đã ứng dụng kỹ thuật QuEChERS kết hợp sắc ký khí khối phổ 3 lần tứ cực dòng D7000 Triple Quad để xây dựng quy trình định lượng đồng thời dư lượng của cypermethrin, permethrin, chlorpyrifos-ethyl, chlorpyrifos-methyl và diazinon trong nền mẫu khoai lang. Phương pháp đáp ứng yêu cầu phân tích dư lượng với độ chọn lọc cao, độ thu hồi trong khoảng 82,2% - 113% và RSD nhỏ hơn 3,5%. Đặc biệt, độ nhạy của phương pháp có thể phát hiện ở mức 0,01 – 0,10 ppb (tương đương 0,01 - 0,10 µg/kg nông sản). Do đó, phương pháp có thể ứng dụng để xác định các mẫu khoai nhiễm dư lượng TTS trên thị trường.

## Tài liệu tham khảo

1. Bộ Nông nghiệp và Phát triển Nông thôn (2018), *Danh mục thuốc bảo vệ thực vật được phép sử dụng, cấm sử dụng tại Việt Nam*.
2. Đỗ Hương (2013), "Giám sát chặt tồn dư thuốc bảo vệ thực vật trên rau quả", *Báo điện tử Chính phủ nước Cộng hoà Xã hội Chủ nghĩa Việt Nam*.
3. Huỳnh Thị Hồng Ngọc, Võ Thị Bạch Huệ, Nguyễn Thị Kiều Anh, Nguyễn Thị Ngọc Vân (2018), "Xây dựng quy trình xác định dư lượng 9 thuốc bảo vệ thực vật thường phun trên rau bằng phương pháp UPLC-MS/MS Xevo TQ-S Micro", *Tạp chí Dược học*, 508, tr. 55-60.
4. AOAC International (2012), AOAC Official Method 2007.01, Pesticide residues in foods by acetonitrile extraction and partitioning with magnesium sulfate, AOAC.
5. European Union (2005), Regulation (EC) no 396/2005 of the European Parliament and of the Council of 23 february 2005 on maximum residue levels of pesticides in or on food and feed of plant and animal origin and amending council directive 91/414/eec.
6. Alder, L., Greulich, K., Kempe, G. & Vieth, B. (2006), "Residue analysis of 500 high priority pesticides: Better by GC-MS or LC-MS/MS?", *Mass Spectrometry Reviews*, 25 (6), pp. 838–865.
7. European Standard (2009), EN 15662:2009 - Foods of plant origin, Determination of pesticide residues using GC-MS and/or LC-MS/MS – QuEChERS method.
8. Aligent Technology (2010), *Agilent GC/MS/MS Pesticide Analyzer Quick Start Guide*.
9. European Standard (2009), EN 15662:2009 - Foods of plant origin, Determination of pesticide residues using GC-MS and/or LC-MS/MS – QuEChERS method.