

Research Article**A comprehensive study on reference material of imidacloprid in tomato matrix**

Nguyen Linh Trang¹, Tran Thi Thu Trang¹, Dinh Hoang Anh¹, Nguyen Thi Thao Nguyen¹,
Tran Thi Hong², Do Thi Thu Hang², Kieu Thi Lan Phuong², Dang Huu Cuong²,
Dang Van Ket², Nguyen Thi Huyen², Le Thi Phuong Thao², Le Thi Hong Hao²,
Nguyen Thi Anh Huong¹, Nguyen Thi Minh Hoa^{2*}

¹Faculty of Chemistry, University of Science, Vietnam National University, Hanoi, Vietnam

²National Institute for Food Control, Hanoi, Vietnam

(Received: 09 Dec 2023; Revised: 06 Jan 2024, Accepted: 16 Jan 2024)

Abstract

Controlling the level of crop protection chemical residues in food is always a matter of concern. Certified reference materials (CRM) or reference materials (RM) are used in crop protection chemical residue analysis to validate analytical methods and evaluate the quality of measurement results. Imidacloprid is a common crop protection chemical used in tomato crops. A comprehensive study of the production, storage, transport, and utilization of CRM imidacloprid in tomato matrix was conducted. After comparing the two frozen and freeze-dried production processes, the freeze-dried production process was concluded to be superior. The CRM characterization process complies with ISO 17034:2016. The concentration of imidacloprid in tomato CRM is consistent with the maximum residue limit of imidacloprid according to the Codex and regulations of Circular 50/2016/TT-BYT of the Ministry of Health of Vietnam. At 4°C storage temperatures, freeze-dried tomato CRM was predicted to be stable for at least 552 days, while at -20°C the shelf life was at least 704 days.

Keywords: CRM, RM, tomatoes, imidacloprid.

* Corresponding author: Nguyen Thi Minh Hoa (E-mail: nguyenthiminhhoa94@gmail.com)

Doi: <https://doi.org/10.47866/2615-9252/vjfc.4203>

Copyright © 2024 The author(s). This article is licensed under [CC BY-NC 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

Nghiên cứu tổng thể về sản xuất mẫu chuẩn imidacloprid trong cà chua

Nguyễn Linh Trang¹, Trần Thị Thu Trang¹, Đinh Hoàng Anh¹, Nguyễn Thị Thảo Nguyên¹,
Trần Thị Hồng², Đỗ Thị Thu Hằng², Kiều Thị Lan Phương², Đặng Văn Kết²,
Nguyễn Thị Huyền², Lê Thị Phương Thảo², Lê Thị Hồng Hảo²,
Nguyễn Thị Ánh Hương¹, Nguyễn Thị Minh Hòa^{2*}

¹Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, Hà Nội, Việt Nam

²Viện kiểm nghiệm an toàn vệ sinh thực phẩm quốc gia, Hà Nội, Việt Nam

Tóm tắt

Kiểm soát dư lượng hóa chất bảo vệ thực vật trong thực phẩm luôn là vấn đề được quan tâm. Vật liệu chuẩn được chứng nhận (CRM) hoặc vật liệu chuẩn (RM) được sử dụng trong phân tích dư lượng hóa chất bảo vệ thực vật để xác nhận các phương pháp phân tích và đánh giá chất lượng của kết quả đo. Quá trình sản xuất, bảo quản, vận chuyển và sử dụng CRM dư lượng hóa chất bảo vệ thực vật imidacloprid trong cà chua đã được tiến hành nghiên cứu một cách toàn diện. Sau khi so sánh hai quy trình sản xuất đông lạnh và đông khô, quy trình sản xuất đông khô được nhận thấy là ưu việt hơn. Quy trình mô tả đặc tính CRM tuân theo ISO 17034:2016. Nồng độ của imidacloprid trong CRM cà chua phù hợp với mức độ tối đa cho phép của imidacloprid theo Codex và quy định của Thông tư 50/2016/TT-BYT Bộ Y tế Việt Nam. Ở nhiệt độ bảo quản 4°C, CRM cà chua đông khô được ước tính là ổn định trong ít nhất 552 ngày, trong khi ở nhiệt độ -20°C, thời hạn sử dụng ước tính ít nhất là 704 ngày.

Từ khóa: CRM, RM, cà chua, imidacloprid.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Hóa chất bảo vệ thực vật (HCBVTV) sử dụng trong nông nghiệp được coi là cách hiệu quả nhất về chi phí để ngăn ngừa hoặc kiểm soát sâu bệnh, cỏ dại và các mầm bệnh thực vật khác, đồng thời duy trì chất lượng sản phẩm cao. Tuy nhiên, dư lượng HCBVTV trong thực phẩm và môi trường đã gây ra mối lo ngại về sức khỏe con người do khả năng gây độc cấp tính và mãn tính của chúng. Cục Quản lý Thực phẩm và Dược phẩm Hoa Kỳ (FDA) đã triển khai chương trình giám sát HCBVTV để theo dõi mức độ dư lượng HCBVTV trong thực phẩm nội địa và nhập khẩu để đảm bảo rằng chúng không vượt quá giới hạn hoặc mức cho phép kể từ năm 1987 [1]. Tại Việt Nam, Bộ Y tế cũng ban hành Thông tư 50/2016/TT-BYT về quy định giới hạn tối đa dư lượng HCBVTV trong thực phẩm. Để bảo vệ người tiêu dùng hiệu quả, các cơ quan quản lý, các phòng thí nghiệm cần có các phương pháp phân tích đáng tin cậy để xác định và định lượng dư lượng HCBVTV trong thực phẩm [2].

Imidacloprid là một hóa chất bảo vệ thực vật phổ biến được sử dụng trên cây cà chua. Theo quy định tại Phụ lục ban hành kèm theo Thông tư 50/2016/TT-BYT, giới hạn dư lượng tối đa (MRLs) là 0,5 mg/kg [5]. Các phương pháp phân tích hóa chất bảo vệ thực vật đã liên

tục được phát triển. Để thẩm định phương pháp và đảm bảo giá trị sử dụng của kết quả phân tích, việc sử dụng mẫu chuẩn hoặc tham gia thử nghiệm thành thạo là yêu cầu bắt buộc để phòng thí nghiệm được chứng nhận theo tiêu chuẩn ISO 17025 [6].

Tại Việt Nam, việc nghiên cứu sản xuất mẫu chuẩn hầu như chưa được thực hiện đa dạng nền mẫu cũng như chưa có nghiên cứu về mẫu chuẩn hóa chất bảo vệ thực vật trên nền thực phẩm. Trên thế giới đã có các nghiên cứu sản xuất mẫu chuẩn hóa chất bảo vệ thực vật trong thực phẩm như mẫu cà rốt/khoai tây [7], bắp cải [8], trà [9], dầu ô liu [10], chanh dây [11], nho [12], dưa chuột [13], cà chua [14, 15]. Điều kiện bảo quản, đặc biệt là nhiệt độ có ảnh hưởng lớn đến thời hạn sử dụng của mẫu chuẩn. Hầu hết các loại rau và trái cây được bảo quản ở nhiệt độ -20°C hoặc thấp hơn, nhưng dầu ô liu có thể được bảo quản ở nhiệt độ 4°C hoặc cao hơn. Quá trình sản xuất mẫu chuẩn trong thực phẩm rất đa dạng bao gồm bảo quản lạnh [13, 15-18], đông khô sau khi thêm chất phân tích [15, 19, 20], đông khô trước khi thêm chất phân tích [21-22]. Các nghiên cứu này chủ yếu tập trung vào quá trình sản xuất và thời hạn sử dụng của mẫu chuẩn, trong khi tính ổn định của mẫu chuẩn trong quá trình sử dụng như vận chuyển và sau khi mở chai mẫu chuẩn chưa được chú ý.

Mục đích chính của nghiên cứu này là tập trung vào việc nghiên cứu sản xuất các mẫu chuẩn để xác định dư lượng hóa chất bảo vệ thực vật trong nền cà chua (1), mô tả đặc tính của mẫu chuẩn theo hướng dẫn ISO 13528 và ISO 17034:2016 (2), nghiên cứu tính ổn định của mẫu chuẩn (lâu dài và trong quá trình vận chuyển) (3). Hai quy trình sản xuất mẫu chuẩn trên nền cà chua đã so sánh: cà chua đông lạnh và cà chua đông khô về mặt sản xuất, vận chuyển, thời hạn sử dụng, điều kiện bảo quản và quá trình sử dụng. Quy trình sản xuất và bảo quản được tối ưu hóa để tạo ra mẫu chuẩn đối với dư lượng imidacloprid trong cà chua cuối cùng sẽ được báo cáo trong bài viết này.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hóa chất, chất chuẩn

Chất chuẩn imidacloprid được cung cấp bởi hãng LGC, Dr.Ehrenstofer. Acetonitrile, methanol (loại gradient cho sắc ký lỏng), acid acetic (glacial), magnesium sulfate anhydrous, sodium acetate anhydrous được cung cấp bởi hãng Merck, Đức. Bột Primary secondary amine (cấp phân tích) được cung cấp bởi hãng Agilent. Nước tinh khiết (Milli-Q Integral 3; Millipore, Billerica, MA) đã được sử dụng trong nghiên cứu này.

2.2. Thiết bị

Các thiết bị sử dụng trong sản xuất mẫu chuẩn bao gồm: máy xay nhỏ, máy xay đa năng lớn, tủ lạnh, tủ đông sâu (MDF-U700VX-PB, Panasonic), máy đông khô (MODULYOD) cùng các dụng cụ cơ bản trong phòng thí nghiệm khác.

Phân tích dư lượng imidacloprid được thực hiện bằng hệ thống sắc ký lỏng hiệu năng cao 20 AXL của Shimadzu và detector khối phổ ABI Sciex 5500 QQQ Applied Biosystem. Việc phân tách được thực hiện bằng cột Xbridge C18 (100 mm x 4,6 mm; 2,5 µm).

2.3. Phương pháp phân tích

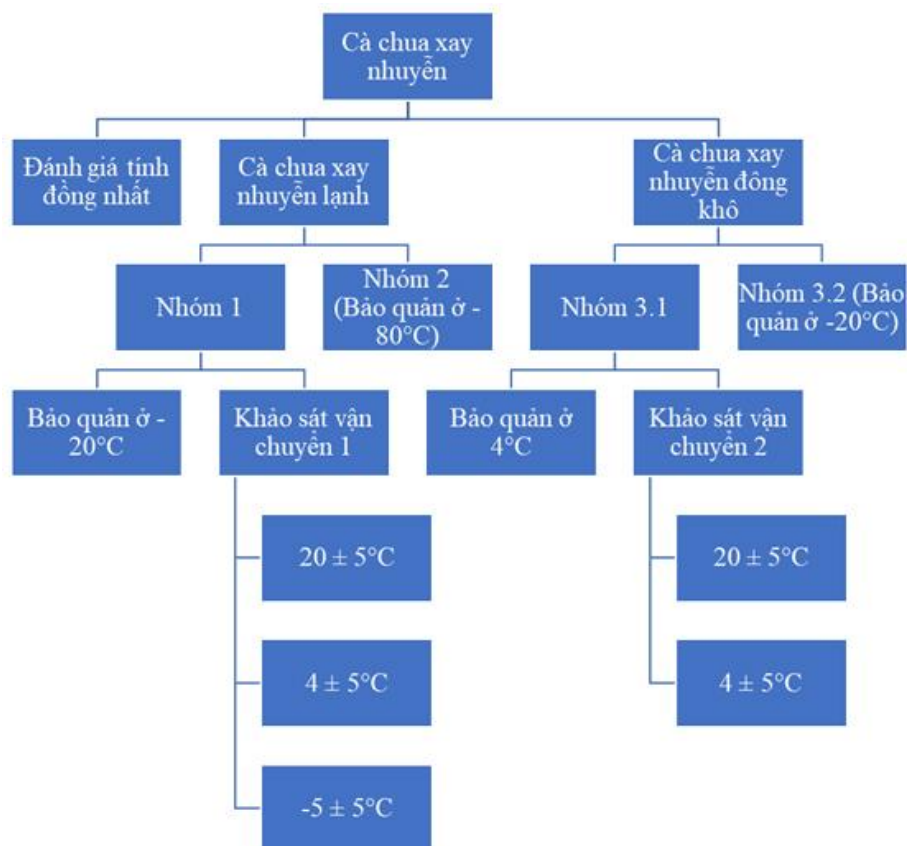
Imidacloprid được phân tích bằng phương pháp sắc khí lỏng khối phổ đã được thẩm định theo AOAC Official Method 2007.01 [23] và CEN Method 15662:2018 [24]. Phương

pháp phân tích này được thực hiện tại Viện Kiểm nghiệm an toàn vệ sinh thực phẩm quốc gia (NIFC, Việt Nam) đã được công nhận theo ISO 17025. Thông thường, 10 g mẫu đã đồng nhất được chiết và làm sạch bằng phương pháp QuEChERS sau đó được phân tích bằng sắc ký lỏng khối phổ hai lần (LC-MS/MS). Trong nghiên cứu này, cà chua đông lạnh được cân 10,0 g, trong khi mẫu cà chua đông khô được cân chính xác khoảng 1,0 g và hoàn nguyên với 10 mL nước cất cho mỗi lần phân tích. Dung dịch chiết của mẫu được pha loãng 10 lần trước khi phân tích bằng hệ thống LC-MS/MS.

2.4. Sản xuất mẫu chuẩn

Mẫu chuẩn được sản xuất từ 25 kg cà chua tươi. Cà chua được lựa chọn không bị hư hỏng, rửa sạch, lột vỏ, xay nhuyễn, lọc qua rây. Chia cà chua xay nhuyễn thành từng phần có khối lượng 500 g và thêm vào 250 μ L dung dịch chuẩn imidacloprid 1000 mg/kg và đồng nhất bằng máy xay nhỏ. Sau đó toàn bộ hỗn hợp cà chua đã thêm chất chuẩn imidacloprid được đồng nhất bằng máy xay đa năng trong 20 phút. Sau đó mẫu được đóng trong lọ HDPE 100 mL.

Các lọ mẫu này được chia thành 3 nhóm (Hình 1). Nhóm 1- cà chua đông lạnh bảo quản ở -20°C , nhóm 2- cà chua đông lạnh bảo quản ở -80°C , nhóm 3- cà chua đông khô. Đối với cà chua đông khô, sau khi đóng lọ, các mẫu được bảo quản ở -80°C trong 2 ngày rồi chuyển vào máy đông khô trong 2 ngày ở nhiệt độ -40°C . Nhóm 3 tiếp tục được chia thành 2 nhóm nhỏ: nhóm 3.1 bảo quản ở 4°C , nhóm 3.2 bảo quản ở -20°C . Tất cả mẫu trước khi bảo quản ở nhiệt độ theo thiết kế đều được hàn kín miệng lọ.



Hình 1. Thiết kế thí nghiệm

2.5. Đánh giá độ đồng nhất

Sau khi mẫu hoàn thành quá trình sản xuất, 10 lọ mẫu của nhóm 1 (đại diện cho nhóm 1 và nhóm 2) và nhóm 3.1 (đại diện cho nhóm 3) được phân tích độ đồng nhất. Nhóm 1 và nhóm 2 được sản xuất giống nhau cùng 1 mẻ chỉ khác nhau ở quá trình bảo quản nên sau khi hoàn thành sản xuất để đánh giá độ đồng nhất chỉ cần thực hiện 1 lần. Tương tự như vậy đối với nhóm 3.1 và 3.2 cũng cùng sản xuất 1 mẻ chỉ khác nhau ở giai đoạn bảo quản. Mỗi mẫu được phân tích lặp 2 lần và thực hiện đánh giá tính đồng nhất theo ISO/IEC 17034 [25] và ISO guide 35:2017 [26]. Độ không đảm bảo đồng nhất u_{hom} liên quan đến tính không đồng nhất của 1 lô mẫu sản xuất theo mẻ được tính theo công thức:

$$u_{hom} = \sqrt{u_{bb}^2 + u_{wb}^2}$$

Trong đó, u_{bb} là độ lệch chuẩn giữa các mẫu, u_{wb} là độ lệch chuẩn trong 1 mẫu.

2.6. Đánh giá độ ổn định

Để theo dõi độ ổn định lâu dài, các mẫu trong mỗi nhóm đã được kiểm tra hàm lượng imidacloprid hàng tháng trong 6 tháng. Năm mẫu đại diện cho mỗi nhóm được chọn ngẫu nhiên và phân tích lặp lại hai lần. Số liệu được thu thập từ 6 điểm: 5, 41, 81, 101, 143, 173 ngày (kể từ ngày sản xuất), sau đó lập mô hình tuyến tính: $y = b_1t + b_0$ (đường xu hướng) để ước tính hạn sử dụng của mẫu chuẩn.

Mức thay đổi chấp nhận được đối với hàm lượng chất phân tích được đặt ở mức 10% giá trị ấn định; giá trị ấn định là trung bình của kết quả phân tích 10 lọ mẫu trong đánh giá tính đồng nhất (điểm ban đầu). Giới hạn dưới được đặt ở giá trị ấn định trừ 10%; giới hạn trên được đặt ở giá trị ấn định cộng thêm 10%. Để ước tính thời hạn sử dụng ($t_{shelf\ life}$), khoảng tin cậy 95% cho giá trị tương lai được tính đến và chọn thời gian ngắn nhất mà tại đó một trong các giới hạn tin cậy cắt giới hạn trên hoặc giới hạn dưới. Độ không đảm bảo đo do độ không ổn định trong quá trình bảo quản (u_{lts}) được tính bằng công thức:

$$u_{lts} = s_{b_1} \times t_{shelf\ life}$$

$$s_{(b_1)} = \frac{s}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (t_i - \bar{t})^2}}$$

Mẫu chuẩn nhóm 1 được sử dụng khảo sát điều kiện vận chuyển đối với cà chua đông lạnh. Ba hộp xốp cách nhiệt vận chuyển đã được chuẩn bị cho ba điều kiện: hộp thứ nhất chứa 3 mẫu cà chua đông lạnh và 2 kg đá khô ($-5 \pm 5^\circ\text{C}$), hộp thứ hai chứa 3 mẫu cà chua đông lạnh và 2 kg đá gel ($4 \pm 5^\circ\text{C}$) và mẫu thứ ba chỉ chứa 3 mẫu cà chua đông lạnh ($20 \pm 5^\circ\text{C}$). Tất cả những chiếc hộp này đều được bổ sung vật liệu chống sốc và được đóng gói cẩn thận. Thí nghiệm mô phỏng điều kiện vận chuyển được thực hiện trong 2 ngày, nhiệt độ bảo quản là nhiệt độ mẫu chuẩn được đo tại thời điểm kết thúc thí nghiệm bằng nhiệt kế. Sau đó, những mẫu cà chua đông lạnh này được phân tích hàm lượng imidacloprid.

Mẫu cà chua đông khô nhóm 3.1 được lấy để tiến hành khảo sát điều kiện vận chuyển đối với cà chua đông khô. Hộp xốp cách nhiệt vận chuyển đầu tiên được chuẩn bị để vận chuyển 3 mẫu với vật liệu chống sốc ở nhiệt độ môi trường ($20 \pm 5^\circ\text{C}$). Hộp xốp cách nhiệt vận chuyển thứ hai chứa 3 mẫu và 2 kg đá gel ($4 \pm 5^\circ\text{C}$). Các mẫu được phân tích sau 2 ngày thí nghiệm mô phỏng.

2.7. Giá trị chứng nhận và độ không đảm bảo đo

Giá trị được chứng nhận của imidacloprid được tính bằng trung bình của 10 lọ mẫu tại thời điểm ban đầu (đánh giá tính đồng nhất). Độ không đảm bảo đo của mẫu chuẩn được chứng nhận là căn bậc hai của tổng bình phương của các thành phần: độ không đảm bảo đo của tính đồng nhất (u_{hom}), độ không đảm bảo đo của độ ổn định lâu dài (u_{stab}), độ không đảm bảo vận chuyển (u_{trans}), độ không đảm bảo đo của đặc tính bao gồm độ không đảm bảo đo của chất chuẩn gốc (u_{std}) và độ không đảm bảo đo của phương pháp phân tích (u_{meth}):

$$u_{CRM} = \sqrt{u_{hom}^2 + u_{stab}^2 + u_{trans}^2 + u_{std}^2 + u_{meth}^2}$$

2.8. Tổ chức thử nghiệm thành thạo

Mẫu chuẩn đặc biệt quan trọng đối với hóa phân tích, ứng dụng vào mục đích kiểm soát chất lượng được đã được công nhận rộng rãi. Mặc dù các mẫu chuẩn của nghiên cứu chưa được theo dõi hết thời gian nhưng những mẫu chuẩn này sau hai tháng sản xuất đã được chứng minh là đồng nhất và ổn định. Sau đó các mẫu này được sử dụng cho chương trình thử nghiệm thành thạo do Viện Kiểm nghiệm an toàn vệ sinh thực phẩm quốc gia tổ chức với 13 phòng thí nghiệm tham gia trên cả nước.

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1. Đánh giá độ đồng nhất

Yếu tố quan trọng đầu tiên trong sản xuất mẫu chuẩn là độ đồng nhất, yếu tố này liên quan đến sự biến đổi của giá trị đặc tính giữa các đơn vị riêng biệt và sự biến đổi trong một đơn vị. Độ đồng nhất của mỗi lô được đánh giá bởi phương pháp “ANOVA one way”. Sự khác nhau giữa các mẫu trong cùng một lô của cà chua đông lạnh và cà chua đông khô thì được đánh giá trong Bảng 1. Kết quả cho thấy rằng mẫu đạt độ đồng nhất P-value lớn hơn 0,05.

Cân khối lượng 6 lọ trước và sau quá trình đông khô cho thấy khối lượng cà chua giảm 94,7%. Điều đó cho thấy rằng nước chiếm khoảng 94,7% và còn lại là nguyên liệu khô chiếm 5,3% trong cà chua. Hàm lượng imidacloprid trong cà chua đông khô tăng trung bình 19,2 lần so với cà chua đông lạnh, chủ yếu là do việc giảm khối lượng. Kết quả hao hụt khối lượng do quá trình đông khô có thể gợi ý cho việc hoàn nguyên mẫu từ mẫu đông khô với tỷ lệ mẫu:nước (1:20, m/m).

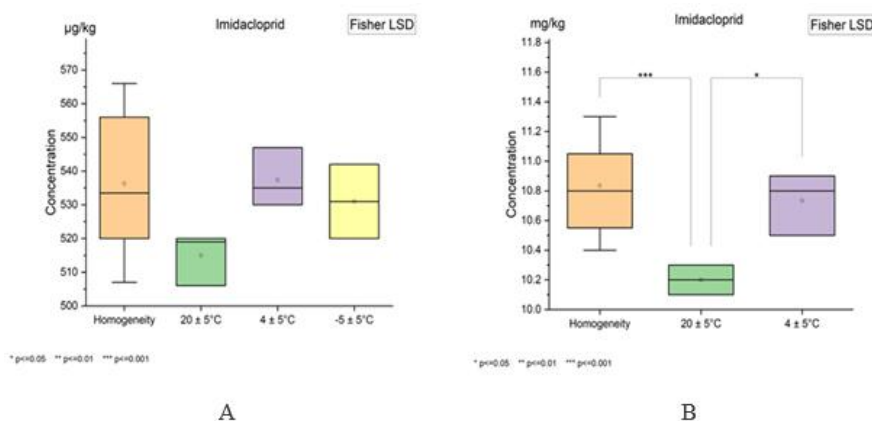
Bảng 1. Kết quả phân tích ANOVA-one way và độ không đảm bảo đánh giá tính đồng nhất của cà chua đông lạnh và đông khô

Mẫu chuẩn	Giá trị trung bình (mg/kg)	MS _{between}	MS _{within}	P-value	u_{hom} (mg/kg)
Đông lạnh	0,5363	0,00034	0,000408	0,600	0,01428
Đông khô	10,79	0,9116	0,0745	0,3765	0,1951

3.2. Đánh giá độ ổn định khi vận chuyển

Mẫu chuẩn có thể được sử dụng làm mẫu thử nghiệm thành thạo hoặc mẫu kiểm soát chất lượng, vì vậy những sản phẩm này phải được vận chuyển từ nơi sản xuất đến các phòng thí nghiệm. Thực tế, điều kiện vận chuyển thường không được kiểm soát tốt như điều kiện bảo quản. Nhiệt độ bảo quản càng thấp thì chi phí vận chuyển càng cao. Hơn nữa, việc vận chuyển có thể gây ra thay đổi về đặc tính mẫu chuẩn. Vì vậy, việc nghiên cứu độ ổn định vận chuyển của mẫu chuẩn ở các nhiệt độ khác nhau là rất quan trọng.

Trong nhóm mẫu chuẩn cà chua đông lạnh, ba điều kiện vận chuyển đã được kiểm tra và so sánh với điều kiện ban đầu (dữ liệu về tính đồng nhất). Mẫu chuẩn cà chua đông khô được lựa chọn nghiên cứu 2 điều kiện vận chuyển. Kết quả đánh giá hàm lượng chất phân tích trong các điều kiện vận chuyển được thể hiện trong Hình 2.



Hình 2. So sánh 3 điều kiện vận chuyển mẫu chuẩn đông lạnh (A) và 2 điều kiện vận chuyển mẫu chuẩn đông khô (B)

Có thể thấy rằng, điều kiện vận chuyển ở $4 \pm 5^\circ\text{C}$ và $-5 \pm 5^\circ\text{C}$ đều không có sự khác biệt có ý nghĩa thống kê so với nồng độ chất phân tích ban đầu, tuy nhiên ở điều kiện thường $20 \pm 5^\circ\text{C}$ trong 2 ngày, có thể gây ra sự giảm nồng độ chất phân tích, vì vậy mẫu chuẩn imidacloprid trong cà chua nên được bảo quản lạnh ở $4 \pm 5^\circ\text{C}$. Độ không đảm bảo đo khi vận chuyển được tính bằng độ lệch chuẩn của giá trị trung bình tại thời điểm ban đầu và giá trị trung bình của thí nghiệm vận chuyển chia cho căn bậc hai của 2. Độ không đảm bảo đo của mẫu chuẩn cà chua đông lạnh là $5,2 \times 10^{-4}$, cà chua đông khô là $5,1 \times 10^{-2}$ mg/kg ở điều kiện vận chuyển $4 \pm 5^\circ\text{C}$.

3.3. Đánh giá độ ổn định lâu dài, ước tính thời hạn sử dụng và độ không đảm bảo

Các mẫu chuẩn của mỗi nhóm được theo dõi hàm lượng imidacloprid trong 6 tháng. Dữ liệu được thu thập để thiết lập đường xu hướng. Trong trường hợp này, sự thay đổi nồng độ là nhỏ nên xu hướng tuyến tính được áp dụng. Sự thay đổi có thể chấp nhận được đối với chất phân tích để đánh giá độ không đảm bảo đo về độ ổn định lâu dài là 10% giá trị được chứng nhận. Thành phần chính gây ra độ không đảm bảo đo của mẫu chuẩn là độ không đảm bảo của phương pháp phân tích là 15% giá trị kết quả phân tích. Giá trị được chứng nhận, thời hạn sử dụng ước tính và độ không đảm bảo của imidacloprid được trình bày trong Bảng 2.

Bảng 2. Giá trị chứng nhận, độ không đảm bảo đo và hạn sử dụng ước tính của mẫu chuẩn

Cà chua đông lạnh				
Giá trị chứng nhận (mg/kg)	-80°C		-20°C	
	Hạn sử dụng (ngày)	Độ không đảm bảo đo mg/kg)	Hạn sử dụng (ngày)	Độ không đảm bảo đo (mg/kg)
0,5363	505	0,176	450	0,170
Cà chua đông khô				
Giá trị chứng nhận (mg/kg)	-20°C		4°C	
	Hạn sử dụng (ngày)	Độ không đảm bảo đo (mg/kg)	Hạn sử dụng (ngày)	Độ không đảm bảo đo (mg/kg)
10,79	704	3,378	552	3,338

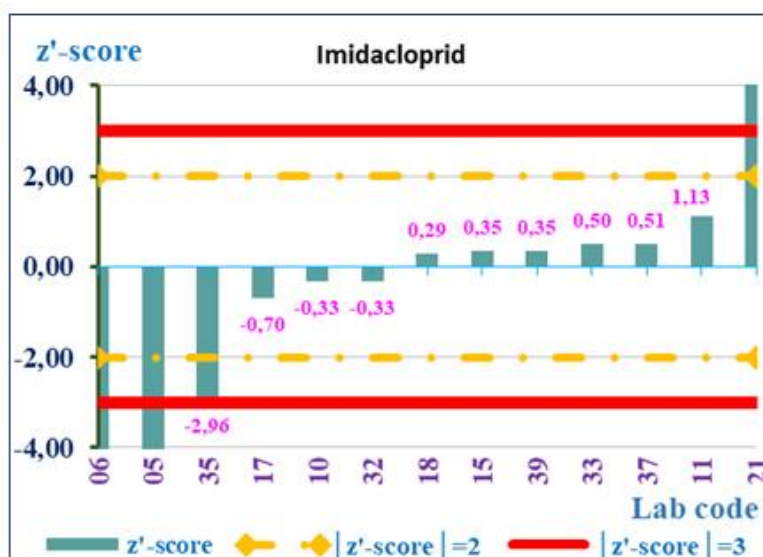
Đối với cà chua đông lạnh ở -20°C, thời hạn sử dụng là 450 ngày. Khi nhiệt độ bảo quản hạ xuống -80°C thời hạn sử dụng ước tính của mẫu chuẩn tăng lên là 505 ngày. Với các mẫu đông khô, thời gian bảo quản ở 4°C là 552 và ở -20°C là 704 ngày. Như vậy, các mẫu đông khô có thể được bảo quản ở nhiệt độ cao hơn và thời gian dài hơn.

3.4. Kết quả của chương trình thử nghiệm thành thạo sử dụng mẫu chuẩn imidacloprid trong cà chua

Mẫu chuẩn imidacloprid trong cà chua đông lạnh được sử dụng cho chương trình thử nghiệm thành thạo. Hầu hết những phòng thí nghiệm phân tích imidacloprid bằng sắc ký lỏng – khối phổ và số ít phòng thí nghiệm sử dụng sắc ký khí – khối phổ. Kết quả của những phòng thí nghiệm được đánh giá bằng chuẩn Grubbs về quan sát độ chệch và loại bỏ các “độ chệch” theo ISO 5725-2:2019 (E) [27]. Giá trị ấn định (x_{pt}), độ lệch chuẩn (σ_{pt}) và độ không đảm bảo đo của chương trình thử nghiệm thành thạo được tính theo ISO 13528:2015 [28] và AOAC International – Phụ lục F [29]. Dữ liệu hàm lượng imidacloprid được phân tích thống kê bằng Thuật toán A. Bảng 3 thể hiện các giá trị ấn định của chương trình thử nghiệm thành thạo phù hợp với các giá trị được chứng nhận bao gồm độ không đảm bảo đo của mẫu chuẩn. Điều đó chứng tỏ độ tin cậy về giá trị chứng nhận của mẫu chuẩn imidacloprid trong cà chua trong nghiên cứu này. Hình 3 biểu diễn z' -score của các phòng thí nghiệm tham gia. Có thể thấy rằng có 09 phòng thí nghiệm cho kết quả đạt z' -score nhỏ hơn hoặc bằng 2, có 01 phòng thí nghiệm có kết quả cảnh báo z' -score nằm trong khoảng từ 2 đến 3, và có 3 phòng thí nghiệm cho kết quả không đạt z' -score lớn hơn 3.

Bảng 3. Giá trị ấn định (x_{pt}), độ lệch chuẩn (σ_{pt}) và độ không đảm bảo đo của chương trình thử nghiệm thành thạo so với giá trị được chứng nhận và độ không đảm bảo đo ($k=2$) của mẫu chuẩn

Giá trị ấn định của TNNT (mg/kg)	σ_{pt} (mg/kg)	u_x (mg/kg)	Giá trị được chứng nhận (mg/kg)	Độ không đảm bảo (mg/kg)
0,532	0,063	0,022	0,5363	0,170



Hình 3. Z'-score của các phòng thí nghiệm tham gia chương trình thử nghiệm thành thạo

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu này đã sản xuất thành công mẫu chuẩn imidacloprid trong cà chua. Trong quá trình so sánh hai cách sản xuất mẫu chuẩn, kết quả nghiên cứu cho thấy rằng mẫu chuẩn đông khô có nhiều ưu điểm hơn so với đông lạnh về điều kiện bảo quản và thời gian sử dụng. Ở nhiệt độ 4°C, mẫu chuẩn đông khô được dự đoán là ổn định trong ít nhất 552 ngày, trong khi ở nhiệt độ -20°C, thời gian ổn định ít nhất là 704 ngày. Mẫu chuẩn cũng được khẳng định là đáng tin cậy và ổn định khi tổ chức thành công chương trình thử nghiệm thành thạo với 13 phòng thử nghiệm tham gia trên toàn quốc. Nghiên cứu này mở đầu cho việc ứng dụng phương pháp sản xuất mẫu chuẩn hóa chất bảo vệ thực vật trong nền mẫu rau củ quả, đây được cho là nền mẫu khó giữ được độ ổn định lâu dài.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được thực hiện trong khuôn khổ đề tài cơ sở của Viện kiểm nghiệm an toàn vệ sinh thực phẩm quốc gia mã số NIFC.ĐTCS.22.01.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. B. Abu-Jdayil, F. Banat, R. Jumah, S. Al-Asheh, and S. J. I. J. o. F. P. Hammad, "A comparative study of rheological characteristics of tomato paste and tomato powder solutions," *International Journal of Food Properties*, vol. 7, no. 3, pp. 483-497, 2004.
- [2]. G. C. R. M. Andrade, S. H. Monteiro, J. G. Francisco, L. A. Figueiredo, R. G. Botelho, and V. L. Tornisiello, "Liquid chromatography–electrospray ionization tandem mass spectrometry and dynamic multiple reaction monitoring method for determining multiple pesticide residues in tomato," *Food Chemistry*, vol. 175, pp. 57-65, 2015.
- [3]. O. Golge and B. Kabak, "Evaluation of QuEChERS sample preparation and liquid chromatography–triple-quadrupole mass spectrometry method for the determination of 109 pesticide residues in tomatoes," *Food Chemistry*, vol. 176, pp. 319-332, 2015.

- [4]. D. Moreno-González, P. Pérez-Ortega, B. Gilbert-López, A. Molina-Díaz, J. F. Garcia-Reyes, and A. R. Fernández-Alba, "Evaluation of nanoflow liquid chromatography high resolution mass spectrometry for pesticide residue analysis in food," *Journal of Chromatography A*, vol. 1512, pp. 78-87, 2017.
- [5]. G. R. Algharibeh, M. S. AlFarajeh, "Pesticide residues in fruits and vegetables in Jordan using liquid chromatography/tandem mass spectrometry," *Food Additives & Contaminants: Part B*, vol. 12, no. 1, pp. 65-73, 2019.
- [6]. ISO/IEC 17025:2017 General Requirements for the competence of testing and calibration laboratories.
- [7]. J. M. Montiel-León *et al.*, "Occurrence of pesticides in fruits and vegetables from organic and conventional agriculture by QuEChERS extraction liquid chromatography tandem mass spectrometry," *Food Control*, vol. 104, pp. 74-82, 2019.
- [8]. A. Melo, S. C. Cunha, C. Mansilha, A. Aguiar, O. Pinho, and I. M. Ferreira, "Monitoring pesticide residues in greenhouse tomato by combining acetonitrile-based extraction with dispersive liquid-liquid microextraction followed by gas-chromatography-mass spectrometry," *Food Chemistry*, vol. 135, no. 3, pp. 1071-1077, 2012.
- [9]. S. Walorczyk, I. Kopeć, and E. Szpyrka, "Pesticide residue determination by gas chromatography-tandem mass spectrometry as applied to food safety assessment on the example of some fruiting vegetables," *Food Analytical Methods*, vol. 9, pp. 1155-1172, 2016.
- [10]. N. B. Valles, S. Uclés, N. Besil, M. Mezcua, and A. R. Fernández-Alba, "Analysis of pesticide residues in fruits and vegetables using gas chromatography-high resolution time-of-flight mass spectrometry," *Analytical Methods*, vol. 7, no. 5, pp. 2162-2171, 2015.
- [11]. M. Zoccali, G. Purcaro, A. Schepis, P. Q. Tranchida, and L. Mondello, "Miniaturization of the QuEChERS method in the fast gas chromatography-tandem mass spectrometry analysis of pesticide residues in vegetables," *Food Analytical Methods*, vol. 10, pp. 2636-2645, 2017.
- [12]. D. A. Varela-Martínez, M. Á. González-Curbelo, J. González-Sálamo, and J. Hernández-Borges, "Analysis of multiclass pesticides in dried fruits using QuEChERS-gas chromatography tandem mass spectrometry," *Food Chemistry*, vol. 297, p. 124961, 2019.
- [13]. A. Bidari, M. R. Ganjali, P. Norouzi, M. R. M. Hosseini, and Y. Assadi, "Sample preparation method for the analysis of some organophosphorus pesticides residues in tomato by ultrasound-assisted solvent extraction followed by dispersive liquid-liquid microextraction," *Food Chemistry*, vol. 126, no. 4, pp. 1840-1844, 2011.
- [14]. Y. Chen *et al.*, "Preparation of a reference material for tea containing five pesticide residues and its evaluation in an interlaboratory comparison study in China," *Accreditation and Quality Assurance*, vol. 27, no. 2, pp. 93-101, 2022.
- [15]. D. Rohan, T. Siddharth, N. J. Padmaja, and Ecotoxicology, "Pesticide residue analysis of fruits and vegetables," *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, vol. 4, no. 2, pp. 19-28, 2012.
- [16]. H. Saldanha, B. Sejerøe-Olsen, F. Ulberth, H. Emons, and R. Zeleny, "Feasibility study for producing a carrot/potato matrix reference material for 11 selected pesticides at EU MRL level: material processing, homogeneity and stability assessment," *Food Chemistry*, vol. 132, no. 1, pp. 567-573, 2012.
- [17]. T. Otake *et al.*, "Development of apple certified reference material for quantification of organophosphorus and pyrethroid pesticides," *Food Chemistry*, vol. 138, no. 2-3, pp. 1243-1249, 2013.

- [18]. M. A. Paredes, S. A. Gonzalez-Monico, J. A. Guerrero Dallos, and Q. Assurance, "Assessment of homogeneity and stability of new reference material of passion-flower fruits for proficiency testing: Pesticide residues in purple passion fruit (*Passiflora pinnatistipula*)," *Accreditation and Quality Assurance*, vol. 27, no. 1, pp. 9-17, 2022.
- [19]. P. Armishaw and R. Millar, "A natural matrix (pureed tomato) candidate reference material containing residue concentrations of pesticide chemicals," *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 370, pp. 291-296, 2001.
- [20]. J.-H. Kim, S.-G. Choi, Y. S. Kwon, S.-M. Hong, and J.-S. Seo, "Development of cabbage reference material for multi-residue pesticide analysis," *Applied Biological Chemistry*, vol. 61, pp. 15-23, 2018.
- [21]. S. Grimalt *et al.*, "Development of a new cucumber reference material for pesticide residue analysis: feasibility study for material processing, homogeneity and stability assessment," *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 407, pp. 3083-3091, 2015.
- [22]. F. K. Tadjimukhamedov *et al.*, "Liquid chromatography/electrospray ionization/ion mobility spectrometry of chlorophenols with full flow from large bore LC columns," *International Journal for Ion Mobility Spectrometry*, vol. 11, pp. 51-60, 2008.
- [23]. AOAC Official Method 2007.01 Pesticide Residues in Foods by Acetonitrile Extraction and Partitioning with Magnesium Sulfate Gas Chromatography/Mass Spectrometry and Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry First Action 2007.
- [24]. CEN Method 15662 Foods of plant origin - Multimethod for the determination of pesticide residues using GC- and LC-based analysis following acetonitrile extraction/partitioning and clean-up by dispersive SPE - Modular QuEChERS-method, European Standard.
- [25]. ISO/IEC 17034:2017 General requirements for the competence of reference material producers, 2017.
- [26]. ISO guide 35:2017 Reference materials — Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability.
- [27]. ISO 5725-2:2019 (E) Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method.
- [28]. ISO 13528:2015 Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparison.
- [29]. AOAC INTERNATIONAL – Appendix F (Table 7) Guidelines for Standard Method Performance Requirements.