



## NỒNG ĐỘ QUINALPHOS TRONG NƯỚC, CÁ CHÉP (*Cyprinus carpio*) VÀ CÁ MÈ VINH (*Barbonymus gonionotus*) TRONG MÔ HÌNH LÚA CÁ KẾT HỢP

Nguyễn Quốc Thịnh<sup>1</sup>, Trần Minh Phú<sup>1</sup>, Caroline Douny<sup>2</sup>, Nguyễn Thanh Phương<sup>1</sup>, Đỗ Thị Thanh Hương<sup>1</sup>, Patrick Kestemont<sup>3</sup>, Nguyễn Văn Quý<sup>1</sup>, Hồ Thị Bích Tuyền<sup>1</sup> và Marie-Louise Scippo<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Khoa Thủy sản, Trường Đại học Cần Thơ

<sup>2</sup>Department of Food Sciences, Laboratory of Food Analysis, FARAH - Veterinary Public Health, University of Liège, B43bis, Liège, Belgium

<sup>3</sup>Research Unit in Environmental and Evolutionary Biology, University of Namur, Namur, Belgium

### Thông tin chung:

Ngày nhận: 25/11/2015

Ngày chấp nhận: 25/07/2016

### Title:

Residue concentrations of quinalphos in common carp (*Cyprinus carpio*), silver barb (*Barbonymus gonionotus*) and water in rice-fish system

### Từ khóa:

Kinalux 25EC, quinalphos, hệ số nồng độ sinh học (BCF)

### Keywords:

Kinalux 25EC, quinalphos, bioconcentration factor (BCF)

### ABSTRACT

Quinalphos, Kinalux 25EC brand name, is popularly used in agriculture of the Mekong Delta. To figure out the residue concentration and bio-concentration ability of quinalphos in rice fish system in Co Do District, Can Tho City, Kinalux 25EC was applied twice in rice fish field with the producer recommended dose which was 170 mL/1000m<sup>2</sup>. Samples were collected at the day 1, 3, 7 and 14 after application, then, samples were continuously collected every 14 days to the end of experiment. Water samples were also collected after 30 minutes of applications. Residues of quinalphos were analysed by gas chromatography – electron capture detector system (GC-ECD). The results showed that quinalphos residues in fish tissue were much higher than in water. The half-life varied between one and two days fish tissue and around one day for water.

### TÓM TẮT

Quinalphos với tên thương mại là Kinalux 25EC là loại thuốc bảo vệ thực vật được sử dụng phổ biến trong nông nghiệp ở Đồng bằng sông Cửu Long. Nghiên cứu này được thực hiện nhằm xác định thời gian, nồng độ tồn lưu và nồng độ sinh học của quinalphos trong nước và cá trên mô hình lúa – cá ở huyện Cờ Đỏ - thành phố Cần Thơ. Kinalux 25EC được phun hai lần theo liều lượng khuyến cáo của nhà sản xuất (170 mL/1000m<sup>2</sup>). Mẫu được thu vào các thời điểm 1, 3, 7, 14 ngày sau khi phun thuốc tiếp theo mẫu được thu cách 14 ngày cho đến khi kết thúc thí nghiệm, riêng mẫu nước có thêm một thời điểm thu là sau khi xử lý thuốc 30 phút. Hàm lượng quinalphos được xác định trên hệ thống sắc ký khí (GC-ECD). Kết quả cho thấy tồn lưu quinalphos trên cá cao hơn rất nhiều so với nước. Thời gian bán hủy của quinalphos trên mẫu cá chép là biến động từ một đến hai ngày và trong mẫu nước là một ngày.

Trích dẫn: Nguyễn Quốc Thịnh, Trần Minh Phú, Caroline Douny, Nguyễn Thanh Phương, Đỗ Thị Thanh Hương, Patrick Kestemont, Nguyễn Văn Quý, Hồ Thị Bích Tuyền và Marie-Louise Scippo, 2016. Nồng độ quinalphos trong nước, cá chép (*Cyprinus carpio*) và cá mè vinh (*Barbonymus gonionotus*) trong mô hình lúa cá kết hợp. Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ. 44b: 58-65.

## 1 GIỚI THIỆU

Đồng bằng sông Cửu Long (ĐBSCL) với 2,61 triệu ha diện tích đất nông nghiệp (Tổng cục Thống kê, 2014a) và có dân số 17,5 triệu người (Tổng cục Thống kê, 2014b) là nơi có mật độ canh tác nông nghiệp cao nhất lưu vực sông Mekong nói chung và Việt Nam nói riêng. ĐBSCL hiện cung cấp khoảng 50% tổng sản lượng nông nghiệp cho Việt Nam bao gồm: lúa, thủy sản, rau và cây ăn quả, đồng thời là nguồn thu ngoại tệ dựa vào khả năng xuất khẩu gạo và các sản phẩm thủy sản (Campbell, 2012). Có nhiều mô hình canh tác thủy sản như nuôi đơn, nuôi ghép với các hình thức và quy mô khác nhau, bên cạnh đó, các mô hình nuôi kết hợp như tôm rừng, tôm lúa hay cá lúa cũng khá phát triển. Theo FAO (2004), mô hình nuôi thủy sản kết hợp với lúa ở Việt Nam có thể chia thành 5 loại: ương và nuôi cá kết hợp với lúa, nuôi cá kết hợp với lúa, nuôi tôm kết hợp với lúa, cá – lúa luân canh và tôm – lúa luân canh. Các loài cá phổ biến được nuôi trong mô hình lúa cá ở Việt Nam bao gồm cá mè vinh (*Barbonymus gonionotus*), cá chép (*Cyprinus carpio*) và cá rô phi (*Oreochromis niloticus*) (Vromant *et al.*, 2001).

Sự phát triển mạnh mẽ của nền nông nghiệp Việt Nam đã dẫn tới việc sử dụng ngày càng nhiều thuốc bảo vệ thực vật và theo Van Hoi *et al.* (2013), đa phần thuốc bảo vệ thực vật sử dụng ở Việt Nam có nguồn gốc nhập khẩu đồng thời giá trị nhập khẩu thuốc bảo vệ thực vật cũng như nguyên liệu liên tục tăng từ 100 triệu USD vào năm 1995 đến 700 triệu USD vào năm 2013 (Tổng cục Thống kê, 2014c). Theo kết quả điều tra 2009 (số liệu chưa công bố), quinalphos (tên thương mại Kinalux 25EC) được sử dụng khá phổ biến để phòng trừ nhện gié (*Steneotarsonemus spinki*) gây hại trên lúa. Đây là một loại thuốc bảo vệ thực vật thuộc nhóm phosphate hữu cơ, nhóm phụ heteroaryl phosphorothioates do có vòng thơm trong cấu trúc phân tử (Matolcsy, 1988). Các tác dụng về mặt sinh lý của quinalphos đã được nghiên cứu nhiều trên động vật như cá (Bagchi *et al.*, 1990, Chebbi and David, 2009, Chebbi and David, 2010, Das and Mukherjee, 2000), chim (Anam and Maitra, 1995) và động vật hữu nhũ (Dikshith *et al.*, 1982, Dikshith *et al.*, 1980). Tác dụng cộng gộp của quinalphos và các thuốc bảo vệ thực vật khác cũng được nghiên cứu trên cá (Maske and Thosar, 2012). Trên người, quinalphos có thể chuyển hóa và đào thải qua thận dưới dạng diethyl phosphate và diethyl phosphorothioate, đồng thời, quinalphos có khả năng làm giảm hoạt tính của cholinesterase trong huyết tương và trong tế bào máu (Vasilic *et*

*al.*, 1992). Tồn lưu của quinalphos đã được nghiên cứu trên nhiều đối tượng thực vật như súp lơ Chawla *et al.* (1979), đậu bắp (Aktar *et al.*, 2008), quít (Battu *et al.*, 2008), cà chua và củ cải (Gupta *et al.*, 2011), bắp cải và cà tím (Chahil *et al.*, 2011, Pathan *et al.*, 2012).

Mô hình trồng lúa kết hợp với nuôi cá khá phổ biến ở ĐBSCL, mô hình được sử dụng để giải quyết hai vấn đề chính là cung cấp lương thực và nguồn protein cho người dân đồng thời tăng thu nhập cải thiện cuộc sống, cải thiện chất lượng đất tăng hiệu quả trong trồng lúa. Mô hình lúa cá ở huyện Cờ Đỏ - thành phố Cần Thơ thường kết hợp giữa 2 vụ lúa và một vụ cá, vụ lúa chính bắt đầu vào tháng 12 và kết thúc vào tháng 3, vụ lúa thứ hai bắt đầu từ tháng 4 đến tháng 7 khi gần cuối vụ lúa cá sẽ được thả vào ruộng và được nuôi đến tháng 9 hoặc tháng 10, thông thường thức ăn sẽ không được bổ sung trong suốt quá trình nuôi cá. Trong quá trình canh tác có một số thời điểm người dân phải sử dụng thuốc Kinalux để trừ địch hại trên lúa nên việc sử dụng thuốc này có thể dẫn đến quá trình tồn lưu trên cá nuôi và có khả năng ảnh hưởng đến sức khỏe người tiêu dùng nếu không có thời gian cách ly phù hợp. Hoạt chất này đã bị cấm sử dụng ở châu Âu (PPDB, 2015) điều này đồng nghĩa với sự tồn lưu của quinalphos là không được phép trên các thực phẩm xuất khẩu sang thị trường này. Hiện tại, các nghiên cứu về tồn lưu và quá trình loại thải của quinalphos ở Việt Nam rất hạn chế nên gây khó khăn cho việc đánh giá tác hại của thuốc bảo vệ thực vật đến môi trường và sức khỏe người tiêu dùng. Vì thế, việc đánh giá hàm lượng và thời gian tồn lưu của thuốc này trong môi trường nước trên ruộng cũng như trên cá nuôi trong mô hình cá lúa kết hợp là cần thiết.

## 2 PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### 2.1 Hoá chất và vật tư

Nội chuẩn Chlorpyrifos-D<sub>10</sub> cung cấp bởi công ty Dr. Ehrenstorfer (Augsburg, Germany). Quinalphos chuẩn (99.2%) được mua từ công ty Sigma-Aldrich (St. Louis, Missouri, USA). Các dung môi đạt chuẩn sắc ký và được cung cấp bởi Merck (Darmstadt, Germany). Các dung dịch gốc được chuẩn bị và bảo quản ở 4°C trong thời gian không quá 6 tháng.

Kinalux 25EC có hàm lượng hoạt chất quinalphos 250 g/L sản xuất bởi công ty United Phosphorus Ltd. (Worli, Bombay, India) và được Công ty cổ phần Bảo vệ Thực vật An Giang phân phối, được sử dụng để phun lên ruộng thí nghiệm,

nồng độ quinalphos có trong sản phẩm Kinalux được xác định bằng hệ thống GC-MS của trường Đại học Liege, Vương Quốc Bỉ.

Cá chép giống (8.0±1.5 g) và cá mè vinh giống (5.0±0.9 g) được cung cấp từ trại giống tại huyện Ô Môn, được vận chuyển về huyện Cờ Đỏ và thả trực tiếp vào ruộng lúa.

## 2.2 Bố trí thí nghiệm

Thí nghiệm được thực hiện từ tháng 5 đến tháng 8 năm 2014 và được thực hiện với 3 lần lặp lại, mỗi lần lặp lại tương ứng với diện tích 1000 m<sup>2</sup>, được đặt trong một ruộng lúa có tổng diện tích 4000 m<sup>2</sup>, các lô thí nghiệm được ngăn cách nhau bởi bạt cao su và gỗ, thí nghiệm được tiến hành tại huyện Cờ Đỏ - thành phố Cần Thơ. Cá chép và cá mè vinh giống được thả với mật độ lần lượt là 3 và 2 con/m<sup>2</sup> vào ruộng khi lúa được 49 ngày tuổi. Kinalux 25EC được sử dụng vào các ngày 54 và 79, liều lượng thuốc được sử dụng theo khuyến cáo của nhà sản xuất (170 ml/1000m<sup>2</sup>, tương ứng với 42,5 g/1000m<sup>2</sup> hoạt chất quinalphos), thuốc được phun đều lên ruộng bằng bình phun 20 lít, vào thời điểm phun thuốc lần thứ nhất mực nước trên ruộng là 0,5 m và ở lần phun thứ hai là 0,3 m. Mẫu cá được thu bằng lưới với số lượng từ 8-10 con cho mỗi lần lặp lại, sau đó loại bỏ vảy và chỉ thu phần cơ thịt (bao gồm cả da). Mẫu nước được thu theo mô tả của Lazartigues *et al.* (2011), nước được thu vào dụng cụ sạch ở độ sâu 10-15 cm ở vị trí tiếp giáp giữa ruộng và mương bao. Mẫu sau đó được vận chuyển về phòng thí nghiệm trong điều kiện lạnh và bảo quản ở nhiệt độ -20°C cho đến khi phân tích. Mẫu cá và nước được thu trước khi sử dụng Kinalux 25EC, sau khi sử dụng Kinalux 25EC 30 phút, mẫu nước được thu để kiểm tra nồng độ quinalphos có trong nước sau đó mẫu cá và nước được thu vào các thời điểm 1, 3, 7, 14 ngày cho lần phun thuốc thứ nhất; ở lần phun thuốc thứ 2, quá trình thu mẫu được tiến hành vào các thời điểm tương tự như lần thứ nhất và sau đó mẫu được thu cách 14 ngày cho đến khi kết thúc thí nghiệm. Quá trình phân tích được tiến hành tuân theo tiến trình thu mẫu cho đến khi hàm lượng quinalphos trong mẫu cá và nước thấp hơn giới hạn phát hiện của phương pháp phân tích. Các yếu tố môi trường như pH, nhiệt độ và oxy hòa tan được đo định kỳ vào cuối mỗi tháng ở thời điểm 10 giờ sáng và được đo tại một điểm cố định trong ruộng thí nghiệm.

## 2.3 Thiết bị phân tích

Hệ thống phân tích GC-ECD của hãng Shimadzu (Kyoto, Japan) kết hợp với cột mao

quản Equity 5 (30 m x 0.25 mm x 0.25 μm) (Sulpelco, Bellefonte, PA, USA) và đầu dò cộng kết điện tử (electron capture detector – ECD, 63Ni, Shimadzu). Hệ thống được vận hành với chương trình nhiệt tăng từ 50°C lên 100°C với tốc độ tăng nhiệt là 20°C/phút, sau đó tăng lên 250°C với tốc độ 10°C/phút, cuối cùng hệ thống được nâng lên 300°C với tốc độ tăng nhiệt 20 °C/phút để kết thúc quá trình phân tích. Thời gian lưu của quinalphos và nội chuẩn lần lượt là 22,1 và 20,5 phút.

## 2.4 Quy trình chiết tách

Mẫu nước trước khi phân tích được ly tâm ở tốc độ 2500 g trong 5 phút để loại các chất lơ lửng, tiếp theo lấy 30 ml cho vào ống nghiệm 50 mL, pH được điều chỉnh đến 4 bằng acid HCl 0.1N. Quá trình chiết tách được thực hiện 2 lần bằng dung môi n-Hexane, mỗi lần 10 mL và được thực hiện trên máy lắc ngang ở tốc độ 300 lần trên phút trong thời gian 20 phút. Dung môi sau đó được làm bay hơi bằng hệ thống cô quay chân không, quinalphos sau đó được hòa tan với 1 mL nội chuẩn (Chlorpyrifos D10) nồng độ 40 ng/mL trong acetone. Hỗn hợp sau đó được lọc qua lọc có kích thước 0,2 μm và tiêm 2 μL vào hệ thống phân tích.

Đối với mẫu cá, cân 2 g mẫu đã được đồng nhất cho vào ống nghiệm 50 mL cùng với 2 g natri sulfate khan. Mẫu sau đó được chiết tách 2 lần bằng hỗn hợp dung môi acetone: acetonitrile (1:1) mỗi lần sử dụng 8 mL trên máy lắc ngang với cùng điều kiện như mẫu nước. Hỗn hợp dung môi và quinalphos thu được sau quá trình lắc được tách ra khỏi phần rắn bằng máy ly tâm và làm bay hơi bằng hệ thống cô quay chân không. Sau khi làm bay hơi dung môi, quinalphos được hòa tan với 1 mL nội chuẩn (Chlorpyrifos D10) nồng độ 40 ng/mL trong acetone. Hỗn hợp sau đó được lọc qua lọc có kích thước 0,2 μm và tiêm 2 μL vào hệ thống GC-ECD.

## 2.5 Phương pháp định lượng

Quinalphos trong mẫu được định lượng bằng cách phân tích đồng thời cùng với đường chuẩn. Đường chuẩn được chuẩn bị bằng cách pha quinalphos chuẩn ở các nồng độ khác nhau từ 0, 5, 10, 50, 100, 150 và 200 μg/L đối với mẫu nước và 0, 5, 10, 50, 100, 150 và 200 μg/kg đối với mẫu cá. Giới hạn phát hiện (limit of detection – LOD) và giới hạn định lượng (limit of quantification – LOQ) được xác định theo hướng dẫn của ICH (2005). Theo đó, giới hạn phát hiện được tính bằng công thức 3,3\*σ và giới hạn định lượng được tính bằng công thức 10\*σ (trong đó σ là độ lệch chuẩn của

hằng số (intercept) của phương trình đường chuẩn qua các lần lặp lại).

**2.6 Xử lý số liệu**

Thời gian bán hủy của quinalphos được tính toán theo mô tả của Lazartigues *et al.* (2013). Dựa vào phương trình phân hủy bậc 1:  $\ln(\text{nồng độ}) = a + bt$ , trong đó  $t$  là thời gian (ngày),  $a$  là hệ số của phương trình tương quan (intercept) và  $b$  là hằng số phân hủy hoặc còn được gọi là  $K_d$ , khi đó thời gian bán hủy sẽ được tính bằng  $\ln(2)/K_d$ . Hệ số nồng độ sinh học (BCF) được tính theo Katagi (2010) bằng công thức  $BCF = C_{pb}/C_{pw}$  trong đó  $C_{pb}$  là nồng độ của hóa chất trong cơ thể sinh vật và  $C_{pw}$  là nồng độ của chất đó trong môi trường nước. Số liệu được tính toán và xử lý bằng phần mềm Microsoft Excel 2010 và SPSS 16.0.

**3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN**

**3.1 Hàm lượng quinalphos trong Kinalux 25EC và thông tin điều kiện môi trường**

Kết quả phân tích hàm lượng quinalphos cho thấy nồng độ quinalphos có trong sản phẩm là  $243,6 \pm 6,0$  g/L ( $n=3$ ) và đạt 97,5% so với công bố của nhà sản xuất. Kết quả này so với tiêu chuẩn về hàm lượng hoạt chất có trong sản phẩm được quy định bởi Bộ Nông nghiệp và Phát triển nông thôn thì đạt yêu cầu lưu hành trên thị trường (Bộ Nông nghiệp và Phát triển nông thôn, 2003).

Trong quá trình thí nghiệm các yếu tố pH, nhiệt độ và oxy hòa tan lần lượt là  $7,3 \pm 0,5$ ;  $30,8 \pm 0,9$  °C và  $3,0 \pm 0,5$  (n=4).

**3.2 Sự loại thải của quinalphos trong hệ thống cá lúa**

Kết quả thí nghiệm cho thấy sau khi sử dụng Kinalux 25EC 30 phút, hàm lượng quinalphos trong nước đạt cao nhất, cụ thể là  $11,3 \pm 1,5$  ở lần phun thứ nhất và  $9,1 \pm 1,2$  µg/L ở lần phun thứ hai (Bảng 1). Nồng độ này thấp hơn rất nhiều so với giá trị  $LC_{50-96}$  giờ của cá chép (760 µg/L) (Nguyễn Quang Trung và Đỗ Thị Thanh Hương, 2012) và cá mè vinh (856 µg/L) (Trần Thiện Anh và *ctv.* 2012) nên không làm cá. Ở lần phun thứ hai nồng độ của quinalphos thấp hơn so với lần một, điều này có thể do tại thời điểm này lúa đã lớn hơn nên tăng khả năng giữ lại thuốc sau khi phun. Thời gian bán hủy của quinalphos trong nước ngắn ở cả hai đợt xử lý thuốc lần lượt là 1.1 và 1.0 ngày (Bảng 2). Thời gian bán hủy trong nghiên cứu này ngắn hơn rất nhiều so với các thí nghiệm được thực hiện trong phòng thí nghiệm không có ánh sáng và trong nước cất, ở điều kiện này thời gian bán hủy

của quinalphos lên đến 38.3 ngày (Gupta *et al.*, 2011).

**Bảng 1: Diễn biến nồng độ của quinalphos trong môi trường nước mà cơ thịt cá của mô hình lúa cá kết hợp khi sử dụng thuốc trừ sâu quinalphos**

Thời gian (ngày)	Nồng độ quinalphos		
	Nước (µg/L)	Cá chép (µg/kg)	Cá mè vinh (µg/kg)
0	<LOD	<LOD	<LOD
0.02	$11.3 \pm 1.5$	-	-
1	$5.8 \pm 0.6$	$1662.0 \pm 22.1^*$	$1471.6 \pm 144.6$
3	$1.8 \pm 0.1$	$501.0 \pm 83.1^*$	$735.9 \pm 53.9$
7	<LOD	$45.6 \pm 7.1^*$	$67.7 \pm 11.0$
14	<LOD	$14.5 \pm 0.7(\#)$	$40.8 \pm 6.8$
24	<LOD	<LOD	<LOD
25.02	$9.1 \pm 1.2$	-	-
26	$4.0 \pm 0.3$	$484.8 \pm 19.3^*$	$711.7 \pm 21.3$
28	$1.1 \pm 0.1$	$170.5 \pm 30.9^*$	$252.7 \pm 19.6$
32	<LOD	$17.8 \pm 2.2^*(\#)$	$17.6 \pm 2.3(\#)$
39	<LOD	<LOD	<LOD
53	<LOD	<LOD	<LOD

LOD và LOQ của phương pháp phân tích mẫu nước: 0,4 and 1,2 µg/L

LOD và LOQ của phương pháp phân tích mẫu cá: 6,8 và 22,7 µg/kg

\*: Thể hiện sự khác biệt có ý nghĩa giữa 2 nhóm cá trong cùng thời điểm thu mẫu ( $p < 0.05$ )

#: giá trị ước lượng khi nồng độ phân tích nhỏ hơn LOQ nhưng cao hơn LOD

-: Không thu mẫu

Số liệu trình bày dưới dạng trung bình ± độ lệch chuẩn, n=3

Trong lần xử lý thuốc thứ nhất, nồng độ quinalphos ở thời điểm một ngày sau khi phun thuốc ở cá chép là 1.662 µg/kg và ở cá mè vinh là 1.472 µg/kg sau đó nồng độ quinalphos trên cả 2 loài cá giảm dần và sau 24 ngày sử dụng hàm lượng quinalphos xuống thấp hơn giới hạn phát hiện của phương pháp phân tích (LOD=6,8 µg/kg). Trong lần phun thuốc thứ hai, nồng độ quinalphos trong cá chép và cá mè vinh chỉ đạt 485 và 712 µg/kg và tồn lưu của quinalphos xuống dưới mức phát hiện sau 14 ngày (Bảng 1). Trong hầu hết các thời điểm thu mẫu, nồng độ quinalphos tích lũy trong cơ thịt cá chép thấp hơn và khác biệt có ý nghĩa ( $p < 0.05$ ) so với cá mè vinh, ngoại trừ ở lần thu mẫu thứ nhất, nồng độ quinalphos trong cơ thịt cá chép cao hơn cá mè vinh, tuy nhiên sự khác biệt này không có ý nghĩa thống kê (Bảng 1). Sự khác nhau về nồng độ thuốc trừ sâu của các loài cá khác nhau trong cùng môi trường cũng được đề cập bởi nhiều

tác giả. Điển hình như nghiên cứu về tồn lưu thuốc trừ sâu trên cá ở thượng nguồn sông Thames của Yamaguchi *et al.* (2003) cho thấy nồng độ của các loại thuốc trừ sâu như dieldrin, lindane và nhóm PCP khác nhau theo loài cá mặc dù các mẫu được thu cùng một địa điểm, cụ thể đối với dieldrin, nồng độ nhiễm đối với cá chình là 15,82 µg/kg trong khi đó nồng độ này đối với một loài cá thuộc họ cá chép là 0,65 µg/kg, còn đối với nhóm PCB nồng độ nhiễm trên cá chình là lớn hơn 9 µg/kg, nhưng nồng độ PCB trên cá chóc (pike) chỉ là 1.85 µg/kg. Ngoài ra, theo Robinson *et al.* (2016) tỷ lệ các loại thuốc trừ sâu trong các nhóm HCH và PCB cũng tùy thuộc vào loài cá. Theo Katagi (2010), hàm lượng lipid của động vật thủy sản, sự chuyển hóa, đào thải và giai đoạn phát triển đều ảnh hưởng đến hệ số nồng độ sinh học của động vật thủy sản.

Thời gian bán hủy của quinalphos trong cơ thịt cá chép là 1,9 ngày và cá mè vinh là 2,5 ngày. Tuy

nhiên, ở lần thứ hai thời gian bán hủy trên cá chép giảm còn 1,3 ngày và trên cá mè vinh giảm còn 1,1 ngày (Bảng 2). Điều này có thể do sự tăng khả năng tổng hợp các enzyme phân giải chất độc khi cá dần thích nghi với các chất này trong môi trường. Khi cá sống trong môi trường bị nhiễm nitrite nhiều lần thì khả năng chuyển hóa nitrite của lần sau sẽ nhanh hơn các lần trước và nồng độ nitrite trong cá cũng giảm thấp dù cá bị gây nhiễm ở cùng nồng độ (Knudsen and Jensen, 1997). Ở nghiên cứu này cá tiếp xúc lần 2 có thể cũng tăng khả năng phân giải chất độc. Ngoài ra trong lần xử lý thứ hai, mực nước trong ruộng giảm thấp hơn lần thứ nhất, 0,3 m so với 0,5 m, do người dân hạ thấp mực nước khi gần cuối vụ lúa, điều này làm giảm khả năng di chuyển của cá lên ruộng dẫn đến nồng độ nhiễm độc sẽ thấp hơn lần đầu do thuốc chỉ được xử lý trên ruộng lúa mà không phun trực tiếp xuống ruộng bao.

**Bảng 2: Các thông số của thuốc trừ sâu quinalphos trong hệ thống cá lúa**

Loại mẫu/lần xử lý quinalphos	Hằng số phân hủy (Ka)	t <sub>1/2</sub> (ngày)	Hệ số nồng độ sinh học (BCF/LogBCF)
<b>Nước</b>			
Xử lý quinalphos lần 1	0,611 (R <sup>2</sup> = 0,999)	1,1	
Xử lý quinalphos lần 2	0,707 (R <sup>2</sup> = 0,996)	1,0	
<b>Cá chép</b>			
Xử lý quinalphos lần 1	0,360 (R <sup>2</sup> = 0,906)	1,9	281/2.45
Xử lý quinalphos lần 2	0,553 (R <sup>2</sup> = 1)	1,3	139/2.14
<b>Cá mè vinh</b>			
Xử lý quinalphos lần 1	0,282 (R <sup>2</sup> = 0,846)	2,5	2.52
Xử lý quinalphos lần 2	0,624 (R <sup>2</sup> = 1)	1,1	2.31

**LOD** và **LOQ** của phương pháp phân tích mẫu nước: 0,4 and 1,2 µg/L

**LOD** và **LOQ** của phương pháp phân tích mẫu cá: 6,8 và 22,7 µg/kg

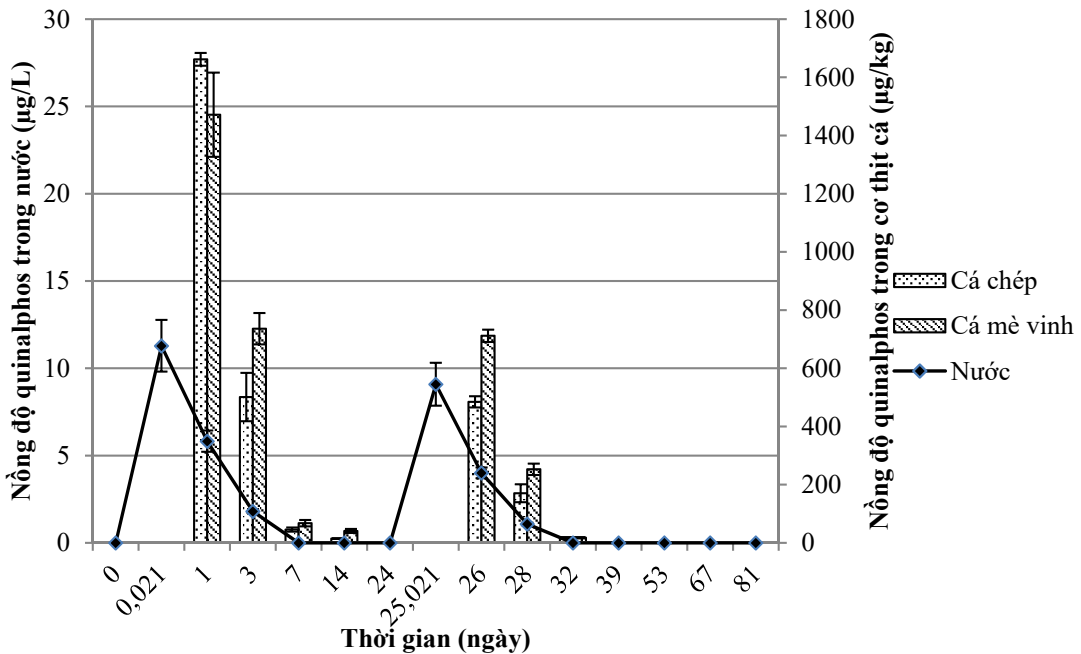
### 3.3 Nồng độ sinh học của quinalphos trong môi trường cá lúa

Các chất có trong môi trường nước thường xâm nhập vào cơ thể cá thông qua mang, biểu bì hoặc qua đường tiêu hóa qua thức ăn, khả năng xâm nhập qua mang và biểu bì phụ thuộc rất nhiều vào độ phân cực cũng như khả năng hòa tan trong chất béo của các chất có mặt trong môi trường (Schlenk, 2005). Kết quả phân tích cho thấy nồng độ quinalphos trong cơ thịt cá cao hơn rất nhiều so với trong nước (khoảng 1662 µg/kg so với 6 µg) (Hình 1 và Bảng 1) và hệ số nồng độ sinh học (logBCF) dao động trong khoảng 2,1 đến 2,5 cho cả hai loài cá (Bảng 2). Qua đó cho thấy thuốc bảo vệ thực vật quinalphos có khả năng tích lũy sinh học đối với cá chép và cá mè vinh khi sống trong môi trường lúa – cá. Theo Gobas *et al.* (1999), khả năng tích tụ

sinh học phụ thuộc rất nhiều vào hai yếu tố: một là hệ số phân bố K<sub>ow</sub> (octanol/water partition factor) của các chất hóa học giữa môi trường nước và môi trường không phân cực và yếu tố thứ hai là hàm lượng chất béo trong sinh vật. Quinalphos thuộc nhóm thuốc bảo vệ thực vật có khả năng hòa tan trong dung môi hữu cơ cao hơn rất nhiều so với tan trong nước với hệ số phân bố logK<sub>ow</sub> = 4,44 ở pH 7 và ở nhiệt độ 20°C (PPDB, 2015); đồng thời, hàm lượng chất béo của cá chép biến động từ 5,7 – 7,8 % (UrbÁNek *et al.*, 2010) và hàm lượng béo của cá mè vinh là 4,4 % (McGill, 2008) nên 2 loài cá này thuộc nhóm cá béo và béo vừa (Sen, 2005). Hàm lượng chất béo cao của cá thí nghiệm và hệ số phân bố cao của quinalphos dẫn tới sự chênh lệch về nồng độ của quinalphos trong cơ thịt cá và trong nước. Trong nghiên cứu này, nồng độ của quinalphos trong cơ thịt cá giảm cùng với sự giảm

nồng độ của quinalphos trong môi trường nước cho thấy sự nhiễm quinalphos vào cá có thể từ môi trường nước qua bề mặt cơ thể (mang và da). Tuy nhiên, sự nhiễm quinalphos qua đường tiêu hoá cũng có khả năng xảy ra khi cá sử dụng các thức ăn tự nhiên bị nhiễm quinalphos, tuy nhiên khả năng tích lũy các loại thuốc bảo vệ thực vật theo con đường này thường thấp (Lazartigues *et al.*, 2013).

Trong nghiên cứu này, nồng độ của quinalphos trong bùn đáy và lúa không được xác định, nhưng theo nghiên cứu của Gupta *et al.* (2011), thời gian bán hủy của quinalphos trên thực vật tương đối ngắn khoảng 3 – 4 ngày nên lúa cũng có thể là một trong các nhân tố giúp loại thải nhanh quinalphos ra khỏi môi trường được khảo sát.



Hình 1: Tồn lưu của quinalphos trong cá và trong nước theo thời gian (n=3)

#### 4 KẾT LUẬN

Trong mô hình lúa cá ở huyện Cờ Đỏ, thành phố Cần Thơ, thời gian bán hủy của quinalphos trong môi trường nước và cơ thịt cá biến động trong khoảng 1 - 2 ngày.

Quinalphos có khả năng tích tụ trong thịt cá chép và cá mè vinh nuôi trên mô hình lúa cá kết hợp, hệ số nồng độ sinh học (logBCF) biến động trong khoảng 2,1 đến 2,5.

Sau khi xử lý thuốc trừ sâu hoạt chất quinalphos 24 ngày theo liều lượng khuyến cáo của nhà sản xuất, hàm lượng quinalphos trong cơ thịt cá giảm xuống dưới giới hạn phát hiện (<6,8 µg/kg)

Cần có các nghiên cứu trong phòng thí nghiệm nơi các yếu tố đều có thể kiểm soát để mô tả cụ thể sự phân bố và chuyển hoá của hoạt chất quinalphos giữa và trong các thành phần môi trường.

#### LỜI CẢM ƠN

Nhóm tác giả xin chân thành cảm ơn sự tài trợ kinh phí của Trường Đại học Cần Thơ, sự hỗ trợ về chuyên môn và vật tư nghiên cứu của Phòng thí nghiệm khoa học thực phẩm, Khoa Thú y, Trường Đại học Liege, Vương Quốc Bỉ.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Aktar, M.W., D. Sengupta, and A. Chowdhury, 2008. Degradation Dynamics and Persistence of Quinalphos and Methomyl In/On Okra (*Ablemoschus esculentus*) Fruits and Cropped Soil. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 80: 74-77.
- Anam, K.K. and S.K. Maitra, 1995. Impact of quinalphos on blood glucose and acetylcholinesterase (AChE) activity in brain and pancreas in a roseringed parakeet (*Psittacula krameri borealis*: Newmann).

- Archives of Environmental Contamination and Toxicology. 29: 20-23.
- Bagchi, P., S. Chatterjee, A. Ray, and C. Deb, 1990. Effect of Quinalphos, Organophosphorus Insecticide, on Testicular Steroidogenesis in Fish, *Clarias Batrachus*. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. 44: 871-875.
- Battu, R., B. Singh, P. Arora, and S. Sahoo, 2008. Dissipation of Quinalphos in Kinnow Mandarin Fruits under Subtropical Conditions of Punjab, India. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. 80: 395-398.
- Bộ Nông nghiệp và Phát triển nông thôn, 2003. Tiêu chuẩn TC:01/ 2003- CL - Thuốc trừ sâu chứa hoạt chất quinalphos: Yêu cầu kỹ thuật, ngày truy cập 8/1/2015. Địa chỉ: [http://www.ppd.gov.vn/uploads/news/2014\\_04/quinalphos%20-%20TCCS.pdf](http://www.ppd.gov.vn/uploads/news/2014_04/quinalphos%20-%20TCCS.pdf)
- Campbell, I.C., 2012. Biodiversity of the Mekong Delta, in *The Mekong Delta System: Interdisciplinary Analyses of a River Delta* (F.G. Renaud and C. Kuenzer). Springer Science+Business Media Dordrecht, 464.
- Chahil, G.S., G. Singh, U. Bhardwaj, R. Takkar, R.S. Battu, and B. Singh, 2011. Degradation dynamics of quinalphos on cabbage under subtropical conditions of Ludhiana, Punjab, India. *The electronic journal of chemistry*. 3: 104-111.
- Chawla, R.P., G.S. Dhaliwal, B.S. Joia, and R.L. Kalra, 1979. Dissipation of quinalphos residues on cauliflower (*Brassica oleracea* L. var. capitata). *Phytoparasitica*. 7: 23-29.
- Chebbi, S.G. and M. David, 2009. Neurobehavioral responses of the freshwater teleost, *Cyprinus carpio* (Linnaeus.) under quinalphos intoxication. *Biotechnology in Animal Husbandry*. 25: 241-249.
- Chebbi, S.G. and M. David, 2010. Quinalphos Induced Alterations in the Levels of Ions and Whole Animal Oxygen Consumption of Freshwater Fish, *Cyprinus Carpio* (Linnaeus, 1758). *Journal of Veterinary Science and Technology* 1:102-105
- Das, B.K. and S.C. Mukherjee, 2000. Chronic toxic effects of quinalphos on some biochemical parameters in *Labeo rohita* (Ham.). *Toxicology Letters*. 114: 11-18.
- Dikshith, T.S.S., K.K. Datta, and R.B. Raizada, 1982. Effect of repeated oral administration of quinalphos to male goat (*Capra hircus*). *Journal of Biosciences*. 4: 405-411.
- Dikshith, T.S.S., R.B. Raizada, and K.K. Datta, 1980. Response of female guinea pigs to repeated oral administration of quinalphos. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 24: 739-745.
- FAO, 2004. *Culture of fish in rice fields*. Viale delle Terme di Caracalla, 00100 Rome, Italy and the WorldFish Center, PO Box 500 GPO, 10670 Penang, Malaysia: FAO and The WorldFish Center.
- Gobas, F.A.P.C., J.B. Wilcockson, R.W. Russell, and G.D. Haffner, 1999. Mechanism of biomagnification in fish under laboratory and field conditions. *Environmental Science and Technology*. 33: 133-141.
- Gupta, B., M. Rani, R. Kumar, and P. Dureja, 2011. Decay profile and metabolic pathways of quinalphos in water, soil and plants. *Chemosphere*. 85: 710-716.
- ICH, 2005. *ICH Harmonised Tripartite Guideline - Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology Q2(R1)*, in *International Conference on Harmonisation of Technical Requirements for Registration of Pharmaceuticals for Human Use*, 17. [http://www.ich.org/fileadmin/Public\\_Web\\_Site/ICH\\_Products/Guidelines/Quality/Q2\\_R1/Step4/Q2\\_R1\\_Guideline.pdf](http://www.ich.org/fileadmin/Public_Web_Site/ICH_Products/Guidelines/Quality/Q2_R1/Step4/Q2_R1_Guideline.pdf)
- Katagi, T., 2010. Bioconcentration, Bioaccumulation, and Metabolism of Pesticides in Aquatic Organisms, in *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* (D.M. Whitacre). Springer Science+Business Media. USA, 162.
- Knudsen, P.K. and F.B. Jensen, 1997. Recovery from nitrite-induced methaemoglobinaemia and potassium balance disturbances in carp. *Fish Physiology and Biochemistry*. 16: 1-10.
- Lazartigues, A., C. Fratta, R. Baudot, L. Wiest, C. Feidt, M. Thomas, and C. Cren-Olivé, 2011. Multiresidue method for the determination of 13 pesticides in three environmental matrices: water, sediments and fish muscle. *Talanta*. 85: 1500-1507.
- Lazartigues, A., M. Thomas, D. Banas, J. Brun-Bellut, C. Cren-Olivé, and C. Feidt, 2013.

- Accumulation and half-lives of 13 pesticides in muscle tissue of freshwater fishes through food exposure. *Chemosphere*. 91: 530-535.
- Maske, J.S. and M.R. Thosar, 2012. Independent and joint toxicity of few insecticides on freshwater catfish, *heteropneustes fossilis*. *Bionano Frontier* 5: 127-129.
- Matolcsy, G., 1988. 1. Anti-insect agents, in *Studies in Environmental Science* (G. Matolcsy, M. Nádasy, and V. Andriská). Elsevier, 239.
- McGill, 2008. Community of Food System Datatable. [https://www.mcgill.ca/cine/files/cine/Karen\\_Datatables\\_fish\\_Jn06.pdf](https://www.mcgill.ca/cine/files/cine/Karen_Datatables_fish_Jn06.pdf)
- Pathan, A.R.K., N.S. Parihar, and B.N. Sharma, 2012. Dissipation Study of Quinalphos (25 EC) in/on Brinjal and Soil. *Bull Environ Contam Toxicol*. 88: 3.
- PPDB, 2015. Pesticide Properties Database - Quinalphos (Ref: ENT 27397), University of Hertfordshire. <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/576.htm>
- Robinson, T., U. Ali, A. Mahmood, M.J.I. Chaudhry, J. Li, G. Zhang, . . . R.N. Malik, 2016. Concentrations and patterns of organochlorines (OCs) in various fish species from the Indus River, Pakistan: A human health risk assessment. *Science of The Total Environment*. 541: 1232-1242.
- Schlenk, D., 2005. Chapter 6 Pesticide biotransformation in fish, in *Biochemistry and Molecular Biology of Fishes*, T.P. Mommsen and T.W. Moon, Editors., Elsevier. p. 171-190.
- Sen, D.P., 2005. *Advances in Fish Processing Technology*, ed. D.P. Sen. Allied Publishers, 818.
- Nguyễn Quang Trung và Đỗ Thị Thanh Hương, 2012. Ảnh hưởng của thuốc trừ sâu hoạt chất quinalphos lên hoạt tính men cholinesterase và glutathione-s-transferase trên cá chép (*Cyprinus carpio*). *Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ*. 22: 131-142.
- Tổng cục Thống kê, 2014a. Cơ cấu sử dụng đất theo địa phương, ngày truy cập 28/1/2016. Địa chỉ: <http://www.gso.gov.vn/default.aspx?tabid=713>
- Tổng cục Thống kê, 2014b. Diện tích, dân số và mật độ dân số phân theo địa phương, ngày truy cập 20/1/2016. Địa chỉ: <http://www.gso.gov.vn/default.aspx?tabid=714>
- Tổng cục Thống kê, 2014c. Một số mặt hàng nhập khẩu chủ yếu, ngày truy cập 6/8/2015. Địa chỉ: [http://www.gso.gov.vn/default\\_en.aspx?tabid=780](http://www.gso.gov.vn/default_en.aspx?tabid=780)
- Trần Thiện Anh, Nguyễn Thị Kim Hà, Nguyễn Quang Trung, Đỗ Thị Thanh Hương và Nguyễn Thanh Phương, 2012. Ảnh hưởng của thuốc trừ sâu hoạt chất quinalphos lên hoạt tính của enzyme cholinesterase và sinh trưởng của cá mè vinh (*Barbodes gonionotus*). *Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ*. 22: 269-279.
- UrbÁNek, M., P. Hartvich, F. VÁCha, and M. Rost, 2010. Investigation of fat content in market common carp (*Cyprinus carpio*) flesh during the growing season. *Aquaculture Nutrition*. 16: 511-519.
- Van Hoi, P., A. Mol, and P. Oosterveer, 2013. State governance of pesticide use and trade in Vietnam. *NJAS - Wageningen Journal of Life Sciences*. 67: 19-26.
- Vasilic, Ž., V. Drevenkar, V. Rumenjak, B. Stengl, and Z. Fröbe, 1992. Urinary excretion of diethylphosphorus metabolites in persons poisoned by quinalphos or chlorpyrifos. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 22: 351-357.
- Vromant, N., N.H. Chau, and F. Ollevier, 2001. The effect of rice-seeding rate and fish stocking on the floodwater ecology of the trench of a concurrent, direct-seeded rice-fish system. *Hydrobiologia*. 457: 105-117.
- Yamaguchi, N., D. Gazzard, G. Scholey, and D.W. Macdonald, 2003. Concentrations and hazard assessment of PCBs, organochlorine pesticides and mercury in fish species from the upper Thames: River pollution and its potential effects on top predators. *Chemosphere*. 50: 265-273.