

# ZASTOSOWANIE METODY QuEChERS W POŁĄCZENIU Z CHROMATOGRAFIĄ GAZOWĄ Z DETEKTOREM WYCHWYTU ELEKTRONÓW (GC-ECD) W ANALIZIE POZOSTAŁOŚCI PESTYCYDÓW W ŻYWNOSCI

## APPLICATION OF THE QuEChERS METHOD COUPLED WITH GAS CHROMATOGRAPHY WITH ELECTRON CAPTURE DETECTION (GC-ECD) IN ANALYSIS OF PESTICIDE RESIDUES IN FOOD

*Tomasz Snopczyński, Paweł Struciński, Katarzyna Góralczyk, Katarzyna Czaja, Agnieszka Hernik,  
Wojciech Korcz, Agnieszka Kucharska, Jan K. Ludwicki*

Zakład Toksykologii Środowiskowej  
Narodowy Instytut Zdrowia Publicznego - Państwowy Zakład Higieny, Warszawa

**Słowa kluczowe:** analiza pozostałości pestycydów, QuEChERS, chromatografia gazowa, detektor wychwytu elektronów, żywność

**Key words:** pesticide residue analysis, QuEChERS, gas chromatography, electron capture detector, food

### STRESZCZENIE

Anastassiades i Lehotay w 2003 roku, opisali „szybką, prostą, tanią, efektywną, odporną i bezpieczną” (QuEChERS) metodę pozwalającą oznaczyć pozostałości wielu pestycydów w warzywach i owocach. Metoda QuEChERS pozwala uzyskać prawidłowe wyniki przy minimalnej liczbie etapów pracy laboratoryjnej i niewielkim zużyciu odczynników oraz szkła laboratoryjnego. Metoda QuEChERS polega na ekstrakcji i podziale w układzie ciecz–ciecz składników próbki z użyciem acetonitrylu, a następnie oczyszczeniu ekstraktu z wykorzystaniem metody dyspersyjnej ekstrakcji do fazy stałej (SPE). Celem badań było sprawdzenie przydatności metody QuEChERS w połączeniu z chromatografią gazową z detekcją wychwytu elektronów (GC-ECD) w badaniach pozostałości pestycydów w żywności. W badaniach zastosowano dostępne na rynku gotowe zestawy do ekstrakcji i dyspersyjnej SPE oraz analogiczne zestawy przygotowane we własnym zakresie. W badaniach odzysku dla 15 wybranych pestycydów wykorzystano, zgodnie z wymaganiami dokumentu SANCO/10684/2009 i PN-EN 15662:2008, trzech przedstawicieli różnych grup matryc: marchew (wysoka zawartość karotenoidów), maliny (niskie pH) i pomidory (wysoka zawartość wody). Dla poziomu wzbogacenia wynoszącego 0,5 mg/kg odzysk dla 14 związków mieścił się w przedziale 70–120%. Jedynie w przypadku jednego związku (trifluraliny w próbkach malin), odzysk był mniejszy od 70%. Uzyskana powtarzalność była zadowalająca - RSD było mniejsze niż 20%, z wyjątkiem trifluraliny w malinach (27,16%).

### ABSTRACT

In 2003 Anastassiades and Lehotay described the “quick, easy, cheap, effective, rugged and safe” (QuEChERS) method for the multi-class, multiresidue analysis of pesticides in fruit and vegetables. The QuEChERS method allows to obtain high quality results with a minimum number of steps and a low solvent and glassware consumption. The QuEChERS method based on liquid–liquid partitioning with acetonitrile followed by a cleanup step with dispersive-SPE (Solid Phase Extraction). The aim of this study was to check the usefulness of the QuEChERS method coupled with gas chromatography with electron capture detection (GC-ECD) in analysis of pesticide residues in food. Ready-to-use QuEChERS reagents kits and own-weighed reagents have been applied. In recovery experiment for 15 selected pesticides, three matrices belonging to different groups – carrots (high carotenoids content), raspberry (highly acidic matrix) and tomatoes (high water content) – have been used, according to the SANCO/10684/2009 guideline and PN-EN 15662:2008 requirements. Fourteen compounds showed a recovery in the range of 70–120% and only one compound (trifluralin in raspberry) presented a recovery lower than 70% at the 0.5 mg/kg fortification level. The repeatability was satisfying with a RSD lower than 20% apart from trifluralin in raspberry (27.16%).

**Adres do korespondencji:** Tomasz Snopczyński, Zakład Toksykologii Środowiskowej, Narodowy Instytut Zdrowia Publicznego - Państwowy Zakład Higieny, 00–791 Warszawa, ul. Chocimska 24, tel. 22 5421 370, fax 22 849 74 41, e-mail: tsnopczyński@pzh.gov.pl

## WSTĘP

Stosowanie pestycydów w rolnictwie przynosi szereg korzyści ekonomicznych, między innymi przyczynia się do poprawy wydajności oraz jakości produkcji rolnej. Z drugiej strony stwarza jednak zagrożenie dla środowiska i zdrowia człowieka [15]. Dlatego niezmiernie ważne jest, aby stosować pestycydy w sposób przemyślany, zgodny z obowiązującym prawem oraz prowadzić skuteczną, urzędową kontrolę żywności pod kątem pozostałości pestycydów [8, 9].

Obecnie w analizie pozostałości pestycydów dąży się do wykorzystywania metod ekstrakcji i oczyszczania, które pozwalają oznaczyć pozostałości wielu pestycydów w jednym procesie analitycznym (*ang.*: *multiresidue methods, MRM*). Taką metodą jest opisana przez *Anastassiades'a* i *Lehotay'a* [2] metoda QuEChERS (*z ang.*: *quick, easy, cheap, effective, rugged and safe* – szybka, prosta, tania, efektywna, odporna i bezpieczna). Polega ona na ekstrakcji i podziale w układzie ciecz–ciecz składników próbki z użyciem acetonitrylu, a następnie oczyszczeniu ekstraktu z wykorzystaniem metody dyspersyjnej ekstrakcji do fazy stałej (SPE). Charakteryzuje się ona niewielkim zużyciem odczynników, w tym szkodliwych rozpuszczalników organicznych oraz szkła laboratoryjnego, jest więc przyjazna dla środowiska. Dodatkowo metoda QuEChERS jest szybka i prosta, składa się z następujących po sobie etapów wytrząsania i wirowania [22]. Zastosowanie tej metody nie gwarantuje jednak usunięcia wszystkich mogących powodować interferencje w trakcie oznaczania substancji występujących w badanych matrycach. Dlatego też do oznaczania pozostałości pestycydów po ekstrakcji i oczyszczeniu tą metodą zalecaną techniką detekcji jest spektrometria mas (MS). Zastosowanie wyżej wymienionej techniki umożliwia jednoznaczny identyfikację i oznaczenie badanych związków w matrycach, w których znajdują się liczne związki interferujące [12, 14].

Metoda QuEChERS jest również bardzo elastyczna i stwarza duże możliwości modyfikacji pod kątem badanych związków, rodzajów badanych matryc, wyposażenia i technik analitycznych stosowanych w laboratorium [13]. Początkowo metoda ta była przeznaczona do oznaczania pozostałości pestycydów w próbkach owoców i warzyw, jednak po wprowadzeniu do niej pewnych modyfikacji znalazła również zastosowanie w oznaczaniu wielu nowych związków i matryc. Obecnie za pomocą odpowiednio zmodyfikowanej metody QuEChERS oznaczane są między innymi: pozostałości leków weterynaryjnych (w mleku [1], jajach [7] i mięsie drobiowym [24]), mikotoksyny [19, 23], różnego rodzaju leki [17], trihalometany (THM) w glebie [10], pentachlorofenol w gumie guar [16] oraz pozostałości

pestycydów: w ryżu [11], soku owocowym [20], winie [4] i przetworach owocowych dla dzieci [3].

Od grudnia 2008 roku metoda QuEChERS została włączona do zbioru Polskich Norm jako PN-EN 15662:2008 [18]. Metoda ta stała się na tyle powszechnie stosowana w oznaczaniu pozostałości pestycydów, że na rynku dostępne są już, oferowane przez różnych producentów, gotowe zestawy soli i sorbentów dla różnego typu matryc. Ich użycie dodatkowo skraca czas przygotowania próbki.

Większość laboratoriów Państwowej Inspekcji Sanitarnej (PIS), realizujących monitoring i urzędową kontrolę żywności pod kątem pozostałości pestycydów, nie jest wyposażona w chromatografy cieczowe lub gazowe sprzężone ze spektrometrią mas, które są dedykowane jako urządzenie pomiarowe w metodzie QuEChERS. Dlatego też w niniejszej pracy została podjęta próba sprawdzenia przydatności tej metody w połączeniu z chromatografią gazową (GC) z detektorem wychwytu elektronów (ECD) w badaniach pozostałości pestycydów, bowiem ten rodzaj urządzeń znajduje się na wyposażeniu wszystkich laboratoriów PIS. Ponadto, porównano wyniki badań pozostałości wybranych pestycydów w trzech różnych typach matryc uzyskane z zastosowaniem dostępnych na rynku gotowych zestawów do ekstrakcji i dyspersyjnej SPE z analogicznymi zestawami przygotowanymi we własnym zakresie.

## MATERIAŁ I METODY

Materiał do badań stanowiły zakupione w lokalnych sklepach owoce i warzywa: pomidory (świeże), marchew (świeża) i maliny (mrożone). Według dokumentu SANCO/10684/2009 i normy PN-EN 15662:2008 wybrane matryce należą do trzech różnych grup. Pomidor jest przedstawicielem matryc bogatych w wodę, marchew o dużej zawartości karotenoidów, a malina o wysokiej kwasowości [6, 18]. Cechy te wymagają wprowadzenia określonych modyfikacji metody. Próbki zakupionych produktów zostały wstępnie poddane analizie pod kątem obecności wytypowanych do badań pestycydów. Nie stwierdzono w nich obecności badanych związków na poziomach powyżej granic oznaczalności wyznaczonych na etapie walidacji metody QuEChERS w Krajowym Laboratorium Referencyjnym (NRL) w zakresie pozostałości pestycydów w Zakładzie Toksykologii Środowiskowej Narodowego Instytutu Zdrowia Publicznego-Państwowego Zakładu Higieny.

Wykorzystane w badaniach rozpuszczalniki: acetonitryl (POCH, Polska) i octan etylu (Merck, Niemcy) były przeznaczone odpowiednio do chromatografii cieczowej i gazowej. Wzorce pestycydów użyte w badaniach pochodziły z dwóch źródeł: Dr. Ehrenstor-

fer (Niemcy) i z Instytutu Przemysłu Organicznego (Polska). Zastosowano następujące sole i sorbenty: siarczan magnezu, cytrynian trójsodowy dwuwodny i wodorocytrynian dwusodowy seskwiwodny (Fluka, Niemcy), chlorek sodu (Merck, Niemcy), sorbent PSA (*ang.*: *primary secondary amine*) (Varian, USA), sorbent GCB (*ang.*: *graphitised carbon black*) (Supelco, USA) oraz gotowe zestawy soli i sorbentów SampliQ (Agilent Technologies, USA).

Do badań wybrano 15 reprezentatywnych pestycydów należących do różnych grup chemicznych: bifentrynę, bromopropylat, bupiryamat, *alfa*-endosulfan, *beta*-endosulfan, siarczan endosulfanu, fenarymol, fenpropatrynę, mychlobutanil, pendimetalinę, procymidon, tetradifon, trifloksystrobinę, trifluralinę i winklozolinę. Przygotowano roztwór podstawowy mieszaniny wzorców w octanie etylu, w którym stężenie *alfa*-, *beta*-endosulfanu i siarczanu endosulfanu wynosiło po 1 µg/ml, a pozostałych związków po 10 µg/ml. Z roztworu podstawowego przygotowano, na drodze kolejnych rozcieńczeń, sześć roztworów do sporządzenia krzywych kalibracyjnych o następujących stężeniach: 4, 10, 20, 40, 100, 200 ng/ml (*alfa*-, *beta*-endosulfan i siarczan endosulfanu) oraz 40, 100, 200, 400, 1000 i 2000 ng/ml dla pozostałych związków. Zastosowanie niższego stężenia w przypadku związków chloroorganicznych było związane z wyższą czułością detektora wychwyty elektronów dla tej grupy związków.

W celu zbadania odzysku dla poszczególnych pestycydów dla wszystkich trzech matryc przygotowano próbkę wzbogaconą. W temperaturze pokojowej poddano homogenizacji po 500 g owoców lub warzyw. Następnie odważono po 200 g homogenatów i dodano po 10 ml roztworu podstawowego 15 pestycydów i dokładnie wymieszano. Uzyskano w ten sposób wzbogacenie na poziomie 0,05 mg/kg dla *alfa*-, *beta*-endosulfanu i siarczanu endosulfanu i 0,5 mg/kg dla pozostałych związków.

Próbki poddano obróbce metodą QuEChERS zgodnie z normą PN-EN 15662:2008 [18]. Dla każdej z matryc przebadano: po 8 próbek wzbogaconych przy wykorzystaniu soli i sorbentów odważonych w laboratorium Zakładu Toksykologii Środowiskowej (ZTŚ), po 8 próbek wzbogaconych z zastosowaniem gotowych zestawów soli i sorbentów SampliQ, próbkę odczynnikową i próbkę czystej, niewzbogaconej dodatkiem pestycydów matrycy.

10 g homogenatu umieszczono w polipropylenowej probówce o pojemności 50 ml, dodano 10 ml acetonitrylu i wytrząsano przez 1 minutę. Następnie dodano 6,5 g mieszaniny buforowej w skład której wchodziło: 4 g bezwodnego siarczanu magnezu, 1 g chlorku sodu, 1 g cytrynianu trójsodowego dwuwodnego i 0,5 g wodorocytrynianu dwusodowego seskwiwodnego. W przypadku próbek malin dodatkowo dodano 200 µl

wodorotlenku sodu o stężeniu 5 mol/dm<sup>3</sup>. Wykorzystanie buforu cytrynianowego i wodorotlenku sodu ma na celu uzyskanie pH próbki na poziomie około 5 [14]. Utrzymywanie takiej wartości pH pozwala zminimalizować degradację pestycydów o charakterze kwaśnym lub zasadowym i prowadzi do poprawy wydajności ekstrakcji. Całość wytrząsano przez 1 minutę i odwirowano przez 5 minut przy 4300 obr./min. Następnie 6 ml warstwy acetonitrylowej przeniesiono do poli-propylenowej probówki o pojemności 15 ml, w której w przypadku próbek malin i pomidorów znajdowało się wcześniej naważone: 150 mg PSA (sorbent mający za zadanie usunąć z ekstraktu kwasy tłuszczowe i cukry [5]) oraz 900 mg bezwodnego siarczanu magnezu. W przypadku próbek marchwi w każdej probówce znajdowało się: 150 mg PSA, 900 mg bezwodnego siarczanu magnezu i 15 mg GCB (sorbent mający za zadanie usunąć z ekstraktu barwniki). Całość wytrząsano przez 2 minuty (próbki malin i pomidorów przez 0,5 minuty) i wirowano przez 5 minut przy 4300 obr./min. Następnie 4 ml warstwy acetonitrylowej przeniesiono do probówki szklanej o pojemności 10 ml i dodano 40 µl 5% roztworu kwasu mrówkowego w acetonitrylu, w celu stabilizacji ekstraktu. Zawartość probówki odparowano do sucha, a suchą pozostałość rozpuszczono w 4 ml octanu etylu. Etap zmiany rozpuszczalnika z acetonitrylu na octan etylu jest modyfikacją metody QuEChERS w stosunku do normy PN-EN 15662:2008. Został on przeprowadzony w laboratorium Zakładu Toksykologii Środowiskowej w celu ułatwienia oznaczania otrzymanych ekstraktów za pomocą GC-ECD. Zmiana rozpuszczalnika, jak wynikało ze wcześniejszych badań przeprowadzonych w laboratorium ZTŚ, spowodowała zwiększenie odpowiedzi detektora wobec oznaczanych związków. Przed analizą GC-ECD ekstrakt badanej próbki w octanie etylu był oczyszczany przy użyciu filtra strzykawkowego z membraną GHP (polipropylen) o średnicy porów 0,45 µm.

Analiza została przeprowadzona z wykorzystaniem chromatografu gazowego 6890N firmy Agilent Technologies z detektorem wychwyty elektronów. W badaniach wykorzystano kolumnę DB-5 MS o długości 30 m, średnicy wewnętrznej 0,32 mm i grubości filmu 0,25 µm. Zastosowano następujący program temperaturowy pieca: 70°C (1,7 min.); 30°C/min.-190°C (5,7 min.); 3°C/min.-240°C; 30°C/min.-280°C (10,3 min.). Całkowity czas pojedynczej analizy chromatograficznej wynosił 34 minuty. Dozowano 1 µl ekstraktu w octanie etylu za pomocą dozownika z programowaną temperaturą odparowania (PTV). Temperatura detektora wynosiła 330°C. Jako gaz nośny użyto hel. Badane związki były identyfikowane na podstawie czasów retencji.

## WYNIKI I Dyskusja

W tabeli 1 przedstawiono wartości współczynników odzysku i względne odchylenia standardowe (RSD) powtarzalności dla piętnastu badanych związków (dodatkowo dla endosulfanu zgodnie z definicją pozostałości [21]) w próbkach pomidorów, marchwi i malin. Wykorzystano sole i sorbenty odważone w laboratorium ZTS i gotowe zestawy SampliQ. Podana w tabeli 1 wartość odzysku jest wartością średnią uzyskaną z 8 próbek analizowanych równolegle dla każdego sposobu przygotowania. Wartość odzysku dla endosulfanu została obliczona zgodnie z definicją pozostałości, tj. jako suma izomerów endosulfanu *alfa*- i *beta*- oraz siarczanu endosulfanu wyrażona jako endosulfan [21].

Uzyskane wyniki są zgodne z wymaganiami przewodnika SANCO/10684/2009 [6], tzn. odzysk dla poszczególnych związków mieścił się w przedziale od 70 do 120% i RSD było mniejsze niż 20% (od 0,71% dla trifloksystrobiny w próbkach malin przygotowanych za pomocą gotowych zestawów soli i sorbentów do 17,47% dla *alfa*-endosulfanu w próbkach pomidorów przygotowanych przy użyciu soli i sorbentów naważonych w laboratorium ZTS). Jedynie wyniki oznaczania trifluraliny w próbkach malin nie spełniły obydwu powyższych kryteriów.

Niższy odzysk i duża wartość RSD dla trifluraliny oznaczanej w próbkach malin związane są z wystąpieniem w przypadku tej kombinacji analit/matryca zjawiska koelucji, ponieważ w bliskim sąsiedztwie czasu retencji trifluraliny występuje sygnał pochodzący od matrycy (Ryc. 1c, sygnał nr 1), Zastosowanie detektora wychwytu elektronów w tym przypadku nie daje możliwości prawidłowej korekty tj. odjęcia pola powierzchni sygnału pochodzącego od matrycy, ponieważ sygnały pochodzące od matrycy są niepowtarzalne. W przypadku próbek marchwi sygnały pochodzące od związków znajdujących się w matrycy mają wpływ na pogorszenie wyników oznaczenia nie tylko trifluraliny, ale także *alfa*-endosulfanu (Ryc. 1d, sygnały nr 1 i 5). Natomiast w przypadku ekstraktu próbek pomidorów chromatogram praktycznie nie zawierał związków interferujących (Ryc. 1b). Chromatogram wzbogaconej próbki pomidora jest pod względem liczby sygnałów niemal identyczny z chromatogramem roztworu wzorcowego oznaczanych pestycydów w octanie etylu (Ryc. 1a).

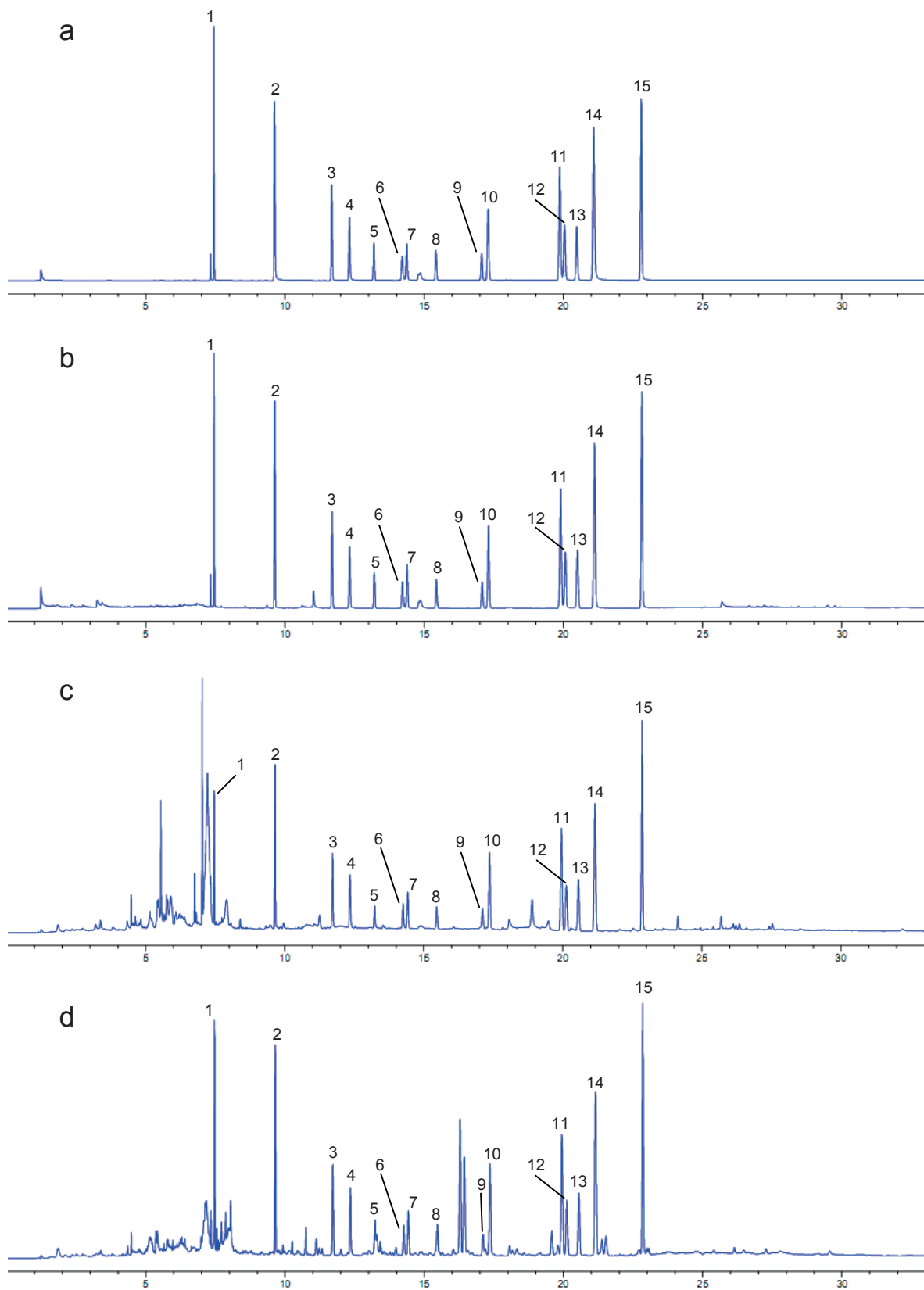
Zakres roboczy, w którym sprawdzono liniowość odpowiedzi detektora wynosił od 40 do 2000 ng/ml, z wyjątkiem *alfa*-, *beta*-endosulfanu i siarczanu endosulfanu, dla których zakres ten wynosił od 4 do 200 ng/ml. Współczynniki determinacji ( $R^2$ ) dla wyznaczonych krzywych kalibracyjnych były większe od 0,99 dla wszystkich badanych związków.

Tabela 1. Średni odzysk i powtarzalność (RSD) otrzymane przy użyciu metody QuEChERS dla wzbogaconych próbek pomidorów, marchwi i malin

Average recoveries and repeatability (RSD) obtained with the QuEChERS method in fortified tomato, carrot and raspberry samples

lp.	Nazwa związku (czas retencji [min.])	Poziom wzbo- gacenia [mg/ kg]	Pomidor				Marchew				Maliny			
			ZTS		SampliQ		ZTS		SampliQ		ZTS		SampliQ	
			Od- zysk [%]	RSD [%]	Od- zysk [%]	RSD [%]	Od- zysk [%]	RSD [%]	Od- zysk [%]	RSD [%]	Od- zysk [%]	RSD [%]	Od- zysk [%]	RSD [%]
1	Trifluralina (7,47)	0,5	74,28	14,39	78,07	6,35	102,35	7,25	98,81	5,81	69,96	20,93	53,41	27,16
2	Winklozolina (9,66)	0,5	91,62	5,29	89,89	4,59	99,80	1,79	103,36	4,18	88,50	4,43	84,87	4,28
3	Pendimetalina (11,72)	0,5	88,50	3,47	86,91	2,53	92,27	3,29	92,10	2,39	86,09	3,53	82,98	2,57
4	Procymidon (12,36)	0,5	93,15	4,72	90,10	4,07	106,68	1,41	109,08	2,34	94,72	1,35	92,47	1,40
5	<i>alfa</i> -endosulfan (13,23)	0,05	92,60	17,47	80,63	3,90	78,12	10,44	75,65	5,63	73,72	3,86	71,30	6,09
6	Mychlobutanil (14,25)	0,5	99,37	3,56	97,16	3,87	105,10	1,67	106,40	2,12	99,68	1,27	97,50	1,00
7	Bupirydat (14,43)	0,5	95,97	3,95	93,27	4,90	95,42	1,77	97,58	2,35	93,72	1,28	94,44	0,86
8	<i>beta</i> -endosulfan (15,47)	0,05	85,21	5,14	84,27	2,16	86,99	3,50	93,88	6,27	86,21	2,31	85,93	1,19
9	Siarczan endosulfanu (17,11)	0,05	88,32	2,40	87,20	3,25	86,96	3,05	88,39	2,24	93,39	1,02	93,50	1,79
10	Trifloksystrobina (17,37)	0,5	98,22	3,37	98,07	2,67	103,91	2,68	106,23	2,56	101,85	1,08	101,53	0,71
11	Bromopropylat (19,94)	0,5	97,15	3,40	95,97	3,32	97,86	2,63	98,52	2,48	99,08	1,00	99,18	1,37
12	Bifentryna (20,13)	0,5	95,22	2,49	94,66	2,00	92,25	2,34	88,89	1,93	92,91	1,03	91,63	0,96
13	Fenpropatryna (20,55)	0,5	97,92	3,27	97,28	2,37	98,42	3,04	96,39	2,02	98,69	1,17	96,87	0,96
14	Tetradifon (21,15)	0,5	96,22	5,07	93,89	5,68	93,61	1,98	94,49	2,04	84,17	0,97	82,94	1,14
15	Fenarymol (22,85)	0,5	97,42	3,76	94,21	5,08	99,30	1,45	102,23	2,43	97,19	1,00	97,04	0,78
16	Endosulfan*	0,148	85,00	10,50	83,88	3,00	83,87	5,15	85,83	4,51	84,33	2,01	83,45	2,45

\*- suma izomerów *alfa*- i *beta*-endosulfanu oraz siarczanu endosulfanu wyrażona jako endosulfan



Ryc. 1. Chromatogramy: a) roztworu mieszaniny wzorców w octanie etylu, b) ekstraktu wzbogaconej próbki pomidorów, c) ekstraktu wzbogaconej próbki malin, d) ekstraktu wzbogaconej próbki marchwi. Oznaczenie pików na chromatogramach zgodnie z numeracją związków w tabeli 1.  
Chromatograms: a) pesticide mixture standard solution in ethyl acetate, b) extract of fortified tomato sample, c) extract of fortified raspberry sample, d) extract of fortified carrot sample. Numbers of peaks correspond with respective numbers of compounds in table 1.

## WNIOSKI

- Wykorzystanie chromatografii gazowej z detektorem wychwytu elektronów w połączeniu z metodą ekstrakcji i oczyszczania QuEChERS pozwala w sposób wiarygodny przeprowadzić jednoczesne oznaczanie pozostałości wielu pestycydów w próbkach owoców i warzyw. Przed podjęciem badań rutynowych należy jednak sprawdzić, które związki mogą być oznaczone tą metodą w danej matrycy z wykorzystaniem GC-ECD.
- Wyniki analiz, uzyskane zarówno z wykorzystaniem soli i sorbentów odważonych w laboratorium ZTS jak i gotowych zestawów SampliQ, spełniają wymagania przewodnika SANCO/10684/2009 (wyjątek stanowią wyniki oznaczania trifluraliny w próbkach malin). Oba warianty metody mogą być stosowane w rutynowych badaniach pozostałości pestycydów w próbkach warzyw i owoców.
- Metoda QuEChERS nie pozwala na pełne oczyszczenie otrzymanego ekstraktu ze związków pochodzących z matrycy. Jednak etap oczyszczania w tej metodzie jest łatwiejszy, zajmuje mniej czasu i pozwala na zaoszczędzenie rozpuszczalników organicznych w porównaniu do oczyszczania ekstraktu z wykorzystaniem np. GPC (chromatografii żelowej).
- W przypadku laboratoriów, które wykonują dużą liczbę badań pozostałości pestycydów metodą QuEChERS uzasadnione jest wykorzystywanie, dostępnych na rynku, gotowych zestawów soli i sorbentów (np. SampliQ). Pozwala to przebadać większą liczbę próbek w krótszym czasie.
- pesticides in grapes, musts and wines. *J. Chromatogr. A* 2009, 1216, 119–126.
- Diez C., Traag W.A., Zommer P., Marinero P., Atienza J.: Comparison of an acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” method with classical multi-residue methods for the extraction of herbicide residues in barley samples. *J. Chromatogr. A* 2006, 1131, 11–23,
- SANCO/10684/2009: Method Validation and Quality Control Procedures for Pesticide Residues Analysis in Food and Feed. DG SANCO 2009.
- Garrido Frenich A., Aguilera-Luiz M. M., Martínez Vidal J. L., Romero-González R.: Comparison of several extraction techniques for multiclass analysis of veterinary drugs in eggs using ultra-high pressure liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 2010, 661, 150–160.
- Góralczyk K., Struciński P., Hernik A., Czaja K., Korcz W., Ludwicki J.K.: Badanie pozostałości pestycydów w żywności pochodzenia roślinnego w Polsce w latach 2004 – 2007. *Roczn. PZH* 2009, 60, 113-119.
- Góralczyk K., Struciński P., Hernik A., Czaja K., Korcz W., Ludwicki J.K.: Monitoring i urzędowa kontrola pozostałości pestycydów w żywności w Polsce w 2004 roku. *Roczn. PZH* 2005, 56, 307-316.
- Herrero Martín S., Garcia Pinto C., Perez Pavón J. L., Moreno Cordero B.: Determination of trihalomethanes in soil matrices by simplified quick, easy, cheap, effective, rugged and safe extraction and fast gas chromatography with electron capture detection. *J. Chromatogr. A* 2010, 1217, 4883–4889.
- Koesukwiwat U., Sanguankaew K., Leepipatpiboon N.: Rapid determination of phenoxy acid residues in rice by modified QuEChERS extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta* 2008, 626, 10–20.
- Kruve A., Künnapas A., Herodes K., Leito I.: Matrix effects in pesticide multi-residue analysis by liquid chromatography–mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 2008, 1187, 58–66.
- Lehotay S. J., Ae Son K., Kwon H., Koesukwiwat U., Fu W., Mastovska K., Hoh E., Leepipatpiboon N.: Comparison of QuEChERS sample preparation methods for the analysis of pesticide residues in fruits and vegetables. *J. Chromatogr. A* 2010, 1217, 2548–2560.
- Lesueur C., Knittl P., Gartner M., Mentler A., Fuerhacker M.: Analysis of 140 pesticides from conventional farming foodstuff samples after extraction with the modified QuEChERS method. *Food Control* 2008, 19, 906–914.
- Makler Z., Romański W.: Ślady pestycydów – niebezpieczne dla człowieka i środowiska. *Bezpieczeństwo Pracy* 2008, 1, 5-9.
- Modified Version of the QuEChERS-Method for the Analysis of Pentachlorophenol in Guar Gum – Brief Description. Community Reference Laboratories for Residues of Pesticides 2007. [http://www.crl-pesticides.eu/library/docs/srm/meth\\_QuEchersForGuarGum.pdf](http://www.crl-pesticides.eu/library/docs/srm/meth_QuEchersForGuarGum.pdf).
- Plössl F., Giera M., Bracher F.: Multiresidue analytical method using dispersive solid-phase extraction and gas

## PIŚMIENNICTWO

- Aguilera-Luiz M., Martínez Vidal J. L., Romero-González R., Garrido Frenich A.: Multi-residue determination of veterinary drugs in milk by ultra-high-pressure liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 2008, 1205, 10–16.
- Anastassiades M., Lehotay S.: Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive SPE” for the determination of pesticide residues in produce. *J. AOAC Int.* 2003, 86, 412–431.
- Cajka T., Hajslova J., Lacina O., Mastovska K., Lehotay S. J.: Rapid analysis of multiple pesticide residues in fruit-based baby food using programmed temperature vaporiser injection–low-pressure gas chromatography–high-resolution time-of-flight mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 2008, 1186, 281–294.
- Cunha S.C., Fernandes J.O., Alves A., Oliveira M.B.P.P.: Fast low-pressure gas chromatography–mass spectrometry method for the determination of multiple

- chromatography/ion trap mass spectrometry to determine pharmaceuticals in whole blood. *J. Chromatogr. A* 2006, 1135, 19–26.
18. Polska Norma PN-EN 15662: Żywność pochodzenia roślinnego -Oznaczenie pozostałości pestycydów metodą GC-MS i/lub LC-MS(/MS) po uprzedniej ekstrakcji i rozdzieleniu acetonitrylem oraz oczyszczaniu metodą dyspersyjnej SPE – Metoda QuEChERS. Polski Komitet Normalizacyjny 2008.
19. *Rasmussen R. R., Storm I. M. L. D., Rasmussen P. H., Smedsgaard J., Nielsen K. F.*: Multi-mycotoxin analysis of maize silage by LC-MS/MS. *Anal. Bioanal. Chem.* 2010, 397, 765–776.
20. *Romero-González R., Garrido Frenich A., Martínez Vidal J. L.*: Multiresidue method for fast determination of pesticides in fruit juices by ultra performance liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry. *Talanta* 2008, 76, 211–225.
21. Rozporządzenie Komisji (WE) nr 149/2008 z dnia 29 stycznia 2008 r. zmieniające rozporządzenie (WE) nr 396/2005 Parlamentu Europejskiego i Rady poprzez ustanowienie załączników II, III i IV ustalających najwyższe dopuszczalne poziomy pozostałości dla produktów wymienionych w załączniku I do wymienionego rozporządzenia. *Dz. Urz. UE L* 58, 1.03.2008 r.
22. *Sadowska-Rociek A., Cieślak E.*: Stosowane techniki i najnowsze trendy w oznaczaniu pozostałości pestycydów w żywności metodą chromatografii gazowej. *Chemia, Dydaktyka, Ekologia, Metrologia* 2008, R. 13, Nr 1-2, 33-38.
23. *Sospedra I., Blesa J., Soriano J.M., Mañes J.*: Use of the modified quick easy cheap effective rugged and safe sample preparation approach for the simultaneous analysis of type A- and B-trichothecenes in wheat flour. *J. Chromatogr. A* 2010, 1217, 1437–1440.
24. *Stubbings G., Bigwood T.*: The development and validation of a multiclass liquid chromatography tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) procedure for the determination of veterinary drug residues in animal tissue using a QuEChERS (QUick, Easy, CHEap, Effective, Rugged and Safe) approach. *Anal. Chim. Acta* 2009, 637, 68–78.

Otrzymano: 03.11.2010

Zaakceptowano do druku: 07.03.2011

