

Received: 16.05.2014 / Accepted: 05.02.2015

Comparison of extraction and purification techniques for the determination of pesticide residues

Porównanie technik ekstrakcji i oczyszczania w oznaczaniu pozostałości pestycydów

Anna Kurdziel*, Ewa Szpyrka, Magdalena Słowik-Borowiec,
Magdalena Podbielska, Aneta Matyaszek, Julian Rupa

Summary

The aim of this study was to compare two methods for the determination of pesticide residues in material of plant origin. Validation experiments were carried out for 19 compounds from different groups of pesticides at two spiking levels. For multiresidue method based on liquid-liquid extraction and purification on a florisil column, validation parameters (accuracy, precision, linearity) were satisfied for 17 out of 19 tested compounds. The QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe) method, which was based on extraction with acetonitrile and clean-up by dispersive solid phase extraction allows determining 18 out of 19 tested compounds.

Key words: pesticide residue; QuEChERS; liquid-liquid extraction; gas chromatography

Streszczenie

Celem pracy było porównanie dwóch metod oznaczania pozostałości pestycydów w materiale pochodzenia roślinnego. Eksperymenty walidacyjne przeprowadzono dla 19 związków należących do różnych grup chemicznych, na dwóch poziomach wzbogacenia. W przypadku multi-metody opartej na ekstrakcji ciecz-ciecz i oczyszczaniu na kolumnie wypełnionej florisilem, parametry walidacyjne (dokładność, precyzja, liniowość) zostały spełnione dla 17 z 19 badanych związków. Metoda QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe), bazująca na ekstrakcji z użyciem acetonitrylu i oczyszczaniu metodą dyspersyjnej ekstrakcji do fazy stałej pozwala na oznaczanie 18 z 19 badanych związków.

Słowa kluczowe: pozostałości środków ochrony roślin; QuEChERS; ekstrakcja ciecz-ciecz; chromatografia gazowa

Instytut Ochrony Roślin – Państwowy Instytut Badawczy
Terenowa Stacja Doświadczalna
Langiewicza 28, 35-101 Rzeszów

*corresponding author: a.kurdziel@iorpib.poznan.pl

Wstęp / Introduction

Jednym z podstawowych działań zapewniających ograniczenie negatywnego wpływu pestycydów na zdrowie człowieka jest stała kontrola ich obecności w żywności. W Unii Europejskiej, podobnie jak na całym świecie, kładziony jest coraz większy nacisk na rozwój metod i technik analitycznych pozwalających na oznaczanie w próbkach możliwie jak największej liczby tych związków, z zachowaniem wysokiej czułości metody. Oprócz możliwości rozszerzenia zakresów oznaczanych substancji, nowym metodom stawia się takie wymagania, jak eliminacja lub redukcja ilości rozpuszczalników używanych w toku procedury analitycznej czy zmniejszenie praco- i czasochłonności operacji.

Analizę pozostałości pestycydów można podzielić na dwa zasadnicze procesy – przygotowanie próbki do analizy instrumentalnej oraz wykonanie oznaczeń ilościowych i jakościowych. Etap przygotowania próbki jest krytycznym punktem całego procesu analizy ze względu na obecność w matrycy m.in.: cukrów, lipidów, steroli, wosków, chlorofilu lub innych barwników. Sposób postępowania z próbką w dużej mierze zależy od rodzaju oznaczanych substancji (ich rozpuszczalności, polarności, lotności czy trwałości) oraz od stosowanej techniki do końcowych oznaczeń. W zależności od rodzaju matrycy, w celu wyodrębnienia analitów z próbki stosowane są różne techniki, z czego największe znaczenie w oznaczaniu pestycydów w materiale roślinnym mają ekstrakcja typu ciecz-ciecz (ang. liquid-liquid extraction – LLE) i ekstrakcja do fazy stałej (ang. solid phase extraction – SPE) (Nollet i wsp. 2010).

Modyfikacją klasycznej ekstrakcji do fazy stałej jest opracowana przez Anastasiadesa i Lehotaya metoda QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe) (Anastasiades i wsp. 2003). Stała się ona na tyle powszechna w oznaczaniu pozostałości pestycydów w materiale roślinnym metodą chromatografii gazowej i/lub cieczowej sprzężonej ze spektrometrią mas, że została opublikowana w formie normy europejskiej EN 15662 (2008).

Wykorzystanie metody QuEChERS z zastosowaniem detektorów selektywnych jest fragmentaryczne (Anagnostopoulos i wsp. 2010; Furlani i wsp. 2011; Raczkowski i wsp. 2011; Wu i wsp. 2011; Correia-Sá i wsp. 2012; Rahman i wsp. 2013; Lorenz i wsp. 2014), dlatego celem badań było sprawdzenie przydatności metody QuEChERS opartej na ekstrakcji z udziałem acetonitrylu i oczyszczaniu uzyskanego ekstraktu metodą dyspersyjnej SPE w połączeniu z chromatografią gazową z detekcją wychwytu elektronów i azotowo-fosforową i porównanie jej do metody polegającej na ekstrakcji przez podział ciecz-ciecz w połączeniu z oczyszczaniem na kolumnie wypełnionej florisilem, rutynowo stosowanej w badaniach pozostałości pestycydów w materiale roślinnym, w Laboratorium Badań Pozostałości Środków Ochrony Roślin w Rzeszowie (LBPSOR).

Materiały i metody / Materials and methods

W celu wyznaczenia parametrów umożliwiających porównanie obu metod przeprowadzono badania walidacyjne

w oparciu o dokument SANCO (SANCO 2013). Dokładność i precyzję metod wyznaczono na podstawie analizy próbek wzbogaconych, na dwóch poziomach stężeń: 0,01 i 1 mg/kg. Dla wszystkich związków badano liniowość odpowiedzi detektora na podstawie pięciopunktowych krzywych wzorcowych.

Materiał do badań stanowiły próbki jabłek (matryca o dużej zawartości wody) i pszenicy (matryca o małej zawartości wody), wolne od pozostałości substancji czynnych (s.cz.) środków ochrony roślin (s.o.r.). Próbkę wzbogacano mieszaniną certyfikowanych wzorców odniesienia, dokładnie mieszano, po czym natychmiast przystępowano do dalszych czynności. Do badań wytypowano substancje należące do różnych grup chemicznych (tab. 1). Próbkę ekstrahowano i oczyszczano używając multi-metodę opartą na układzie rozpuszczalników oraz metodę QuEChERS.

Tabela 1. Badane substancje czynne
Table 1. Tested active substances

Substancja czynna Active substance	Typ pestycydu Type of pesticide	Grupa substancji Substance group
Azoxystrobin	F	strobiluryny
Boscalid	F	karboksamidy
Bupirimate	F	pirymidyny
Captan	F	ftalimidy
Chlorpyrifos	I	fosforoorganiczne
Chlorpropham	H	karbaminiany
Cypermethrin	I	pyretroidy
Cyprodinil	F	anilinopirymidyny
Difenoconazole	F	triazole
Fenazaquin	I/A	chinozaliny
Fenbuconazole	F	triazole
Folpet	F	ftalimidy
Iprodione	F	dikarboksymidy
Lambda-cyhalothrin	I	pyretroidy
Pirimiphos-methyl	I	fosforoorganiczne
Pyrimethanil	F	anilinopirymidyny
Pirimicarb	I	karbaminiany
Tetraconazole	F	triazole
Trifloxystrobin	F	strobiluryny

A – akaricyd – acaricide, F – fungicyd – fungicide,
H – herbicyd – herbicide, I – insektycyd – insecticide

W pierwszej z metod, próbkę analityczną jabłek (o masie 100 g) i pszenicy (50 g) homogenizowano ze 150 ml acetonu. Do próbki zbóż przed homogenizacją dodawano 50 ml wody destylowanej. Homogenat sączono pod próżnią przez sączek umieszczony na lejku Büchnera. Do dalszej analizy pobierano 1/5 przesączu (co odpowiadało 20 g próbki analitycznej jabłek i 10 g pszenicy), który wlewano do rozdzielacza zawierającego 2,5% roztwór siarczanu (VI) sodu. Uzyskany przesącz ekstrahowano trzykrotnie przy użyciu dichlorometanu. Połączone ekstrakty dichlorometanowe oddestylowywano na wyparce obrotowej do sucha (temperatura łaźni wodnej $\leq 40^{\circ}\text{C}$). Suchą pozostałość przenoszono ilościowo eterem nafto-

wym do kolbki jednomicarowej o pojemności 10 ml i uzupełniono do nominalnej objętości eterem naftowym.

Otrzymane ekstrakty (5 ml ekstraktu jabłek i 10 ml ekstraktu zbóż) oczyszczano na kolumnie o wymiarach 20 mm × 40 cm, wypełnionej florisilem (naważka 1,1 g; uziarnienie 60–100 mesh) i bezwodnym siarczanem VI sodu (naważka 4,5 g) (Valverde-Garcia i wsp. 1993). Pozostałości s.o.r. eluowano mieszaniną: eter naftowy – eter dietylowy 7:3 (v/v), a następnie mieszaniną eter naftowy – aceton 7:3 (v/v). Całość przesącza zbierano do kolbki Erlenmayera, odparowywano do sucha, a suchą pozostałość przenoszono ilościowo eterem naftowym do kolbki (o pojemności 10 ml).

W przypadku metody QuEChERS, próbki materiału roślinnego (10 g w przypadku matrycy o dużej zawartości wody i 5 g dla próbek o małej zawartości wody) ekstrahowano acetonitrylem (10 ml) z udziałem mieszaniny soli, zawierającej: chlorek sodu, sekwiwodny wodorocytrynian disodu, cytrynian trisodu i bezwodny siarczan (VI) magnezu. Na etapie ekstrakcji z acetonitrylem, do próbek pszenicy dodawano również 10 ml wody. Ekstrakt acetonitrylowy oczyszczano techniką dyspersyjnej ekstrakcji do fazy stałej (d-SPE – dispersive solid phase extraction) z wykorzystaniem mieszaniny soli i adsorbentów zawierającej: PSA (Primary Secondary Amine) i bezwodny siarczan magnezu, a w przypadku pszenicy (materiałów roślinnych z zawartością tłuszczu i wosków) dodatkowo C18.

Otrzymane ekstrakty analizowano techniką chromatografii gazowej z wykorzystaniem aparatu Agilent 6890, sterowanego za pomocą oprogramowania ChemStation (wersja Rev. A. 10.02), wyposażonego w detektor wychwyty elektronów (EC) i detektor azotowo-fosforowy (NP). Aparat pracował w trybie stałego ciśnienia. Kolumna chromatograficzna DB-1701 (30 m × 0,25 mm × 0,25 μm) została podłączona jednocześnie do obu detektorów za

pomocą dzielnika strumienia. Zastosowano następujący program temperaturowy: 100°C – 0 min → 20°C/min → 180°C – 4 min → 20°C/min → 220°C – 5 min → 20°C/min → 260°C – 48 min (łącznie czas analizy 65 min). Temperatura detektora EC wynosiła 270°C, detektora NP 300°C, pieca 100°C. Jako gaz nośny zastosowano azot o czystości 6.0. Ekstrakty o objętości 2 μl dozowano na kolumnę chromatograficzną za pomocą automatycznego podajnika próbek. Wzorce do kalibracji przygotowano w ekstraktach z matrycy (matrix matched standards).

Wyniki i dyskusja / Results and discussion

W przypadku metody ekstrakcji z użyciem acetonu, parametry walidacyjne (odzyski w granicach 70–120%, względne odchylenie standardowe ≤ 20%, współczynnik korelacji liniowej $R \geq 0,99$) zostały spełnione dla 17 z 19 badanych substancji. Wyjątek stanowiły: kaptan (z grupy ftalimidów), dla którego w wypadku matrycy o małej zawartości wody (pszenicy) nie osiągnięto zadawalających parametrów odzysków na obu badanych poziomach oraz folpet (z grupy ftalimidów), dla którego nie uzyskano liniowej odpowiedzi detektora (współczynnik korelacji $R = 0,854$), również dla pszenicy (tab. 2, 3). Podobne problemy z występowaniem niskich odzysków dla kaptanu odnotowała Łozowicka i wsp. (2013a, b), stosując metodę opartą na rozproszeniu matrycy w fazie stałej (ang. matrix solid phase dispersion – MSPD) i technice chromatografii gazowej z detekcją EC/NP.

Przy zastosowaniu metody QuEChERS, za wyjątkiem fenbukonazolu, dla którego współczynnik korelacji wyniósł 0,963 parametry walidacyjne spełniło pozostałe 18 związków (tab. 2, 3).

Tabela 2. Odzyski dla badanych substancji czynnych, poziom wzbogacenia 0,01 mg/kg
Table 2. Recovery of the analysed active substances, spiking level 0.01 mg/kg

Związek Compound	Detektor Detector	Odzysk [%]±Odchylenie standardowe [%] Recovery [%]±Standard deviation [%]			
		matryca – jabłko matrix – apple		matryca – pszenica matrix – wheat	
		multi-metoda LBPŚOR multimethod LBPŚOR	QuEChERS	multi-metoda LBPŚOR multimethod LBPŚOR	QuEChERS
1	2	3	4	5	6
Azoxystrobin	EC	78,0±8,1	84,0±8,9	115,6±9,9	100,0±7,1
Boscalid	EC	86,5±2,0	76,4±5,0	100,0±6,4	101,8±10,0
Bupirimate	EC	75,8±2,0	102,0±4,5	96,0±5,5	108,0±4,5
Captan	EC	75,0±0,0	101,8±4,1	50,1±1,2	91,0±0,0
Chlorpyrifos	EC	90,8±3,6	91,7±0,0	108,3±0,0	91,7±0,0
Chlorpropham	NP	75,7±8,0	86,7±9,5	85,0±3,7	85,0±7,5
Cypermethrin	EC	81,9±5,6	93,2±11,4	96,4±14,7	85,9±11,6
Cyprodinil	NP	95,5±3,3	83,6±10,0	95,5±3,2	94,5±8,1
Difenoconazole	EC	98,6±3,1	90,9±7,8	93,7±13,2	91,8±9,55
Fenazaquin	NP	85,8±12,2	105,5±10,4	81,8±6,4	103,6±8,1
Fenbuconazole	EC	95,0±1,2	106,0±16,7	98,2±7,6	88,0±8,4
Folpet	EC	108,9±11,5	103,6±5,0	90,9±14,4	101,8±10,0

1	2	3	4	5	6
Iprodione	EC	87,8±5,6	85,0±5,5	93,2±6,7	94,0±6,5
Lambda-cyhalothrin	EC	92,4±1,3	98,0±5,0	96,0±8,7	104,0±8,9
Pirimiphos-methyl	NP	83,5±3,1	94,0±11,4	98,0±4,5	106,0±5,5
Pyrimethanil	NP	99,0±5,8	90,9±11,1	98,2±4,1	103,6±5,0
Pirimicarb	NP	97,2±4,5	83,6±4,1	100,0±0,0	101,8±7,6
Tetraconazole	EC	99,8±4,4	85,0±5,6	115,0±5,6	95,0±6,8
Trifloxystrobin	EC	98,1±2,7	89,9±0,0	100,0±0,0	100,0±0,0

LBPŚOR – Laboratorium Badania Pozostałości Środków Ochrony Roślin w Rzeszowie
 QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe) – metoda QuEChERS

Tabela 3. Odzyski dla badanych substancji czynnych, poziom wzbogacenia 1 mg/kg
 Table 3. Recovery of the analysed active substances, spiking level 1 mg/kg

Związek Compound	Detektor Detector	Odzysk [%]±Względne odchylenie standardowe [%] Recovery [%]±Relative standard deviation [%]			
		matryca – jabłko matrix – apple		matryca – pszenica matrix – wheat	
		multi-metoda LBPŚOR multimethod LBPŚOR	QuEChERS	multi-metoda LBPŚOR multimethod LBPŚOR	QuEChERS
Azoxystrobin	EC	85,3±5,1	88,9±5,0	90,4±5,4	105,7±0,9
Boscalid	EC	91,7±0,9	89,4±6,4	95,5±7,4	103,5±1,1
Bupirimate	EC	96,5±1,8	88,5±4,2	91,3±4,9	102,7±3,9
Captan	EC	93,1±2,1	103,7±5,7	65,3±2,0	104,0±7,2
Chlorpyrifos	EC	95,9±2,8	84,8±2,9	93,9±7,4	97,1±5,3
Chlorpropham	NP	73,1±6,3	89,7±2,9	89,0±7,5	105,3±3,1
Cypermethrin	EC	89,4±4,2	87,3±3,1	97,9±3,0	92,6±2,4
Cyprodinil	NP	94,8±2,7	89,1±5,0	95,8±1,9	97,0±3,7
Difenoconazole	EC	70,9±3,1	88,5±5,0	80,9±2,9	102,2±5,8
Fenazaquin	NP	90,3±4,6	87,3±4,3	89,6±3,6	89,6±1,7
Fenbuconazole	EC	73,8±3,4	89,5±8,3	92,4±2,4	103,8±1,2
Folpet	EC	94,7±6,2	96,6±3,9	107,3±7,6	100,8±7,8
Iprodione	EC	88,8±5,1	86,9±5,6	92,4±3,9	107,6±3,5
Lambda-cyhalothrin	EC	93,1±3,5	95,4±7,5	102,3±5,7	100,0±3,9
Pirimiphos-methyl	NP	86,6±3,8	87,8±5,0	96,1±3,3	99,9±1,2
Pyrimethanil	NP	88,4±2,7	88,6±3,4	92,9±2,2	96,9±1,1
Pirimicarb	NP	83,1±2,3	87,8±4,8	89,4±2,1	104,2±2,4
Tetraconazole	EC	91,6±2,8	89,6±1,4	89,8±3,1	101,0±2,0
Trifloxystrobin	EC	93,0±1,7	88,7±5,5	88,9±7,9	103,5±2,0

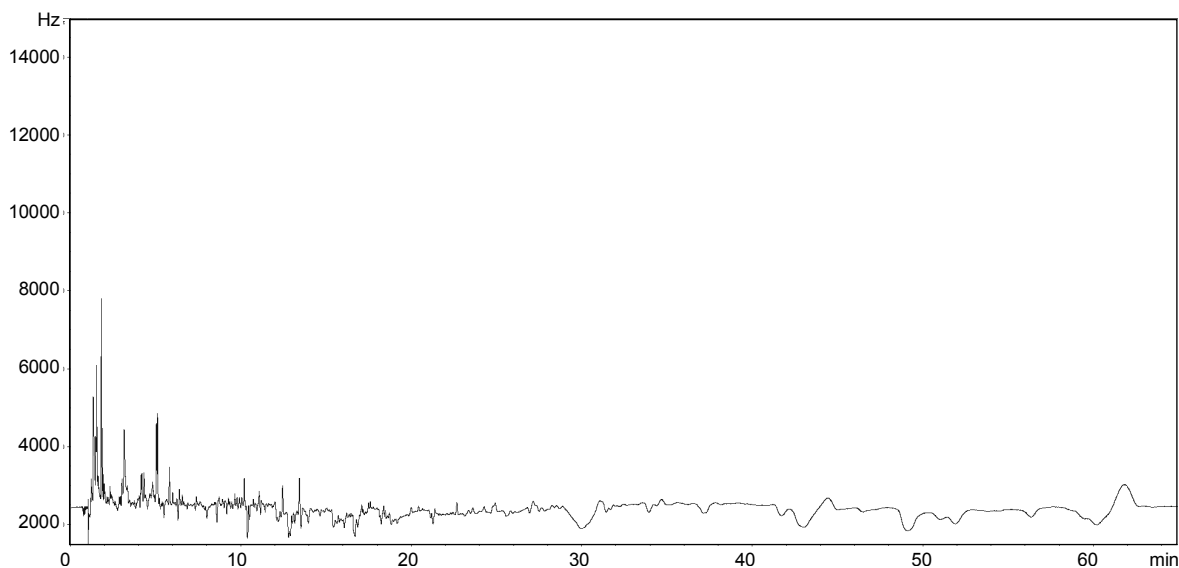
LBPŚOR – Laboratorium Badania Pozostałości Środków Ochrony Roślin w Rzeszowie
 QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe) – metoda QuEChERS

Dla obu metod, w badaniach biegłości organizowanych przez FAPAS (The Food Analysis Performance Assessment Scheme) uzyskano poprawne wyniki. Multi-metoda od szeregu lat stosowana jest w LBPŚOR w badaniach prowadzonych w ramach rządowej kontroli realizowanej przy współpracy z Państwową Inspekcją Ochrony Roślin i Nasiennictwa, a także na zlecenia klientów indywidualnych (Słowik-Borowiec i wsp. 2010; Grzegorzak i wsp. 2012; Szpyrka i wsp. 2013). W 2011 roku uzyskała akredytację Polskiego Centrum Akredytacyjnego według normy PN-EN ISO/IEC 17025 (2005).

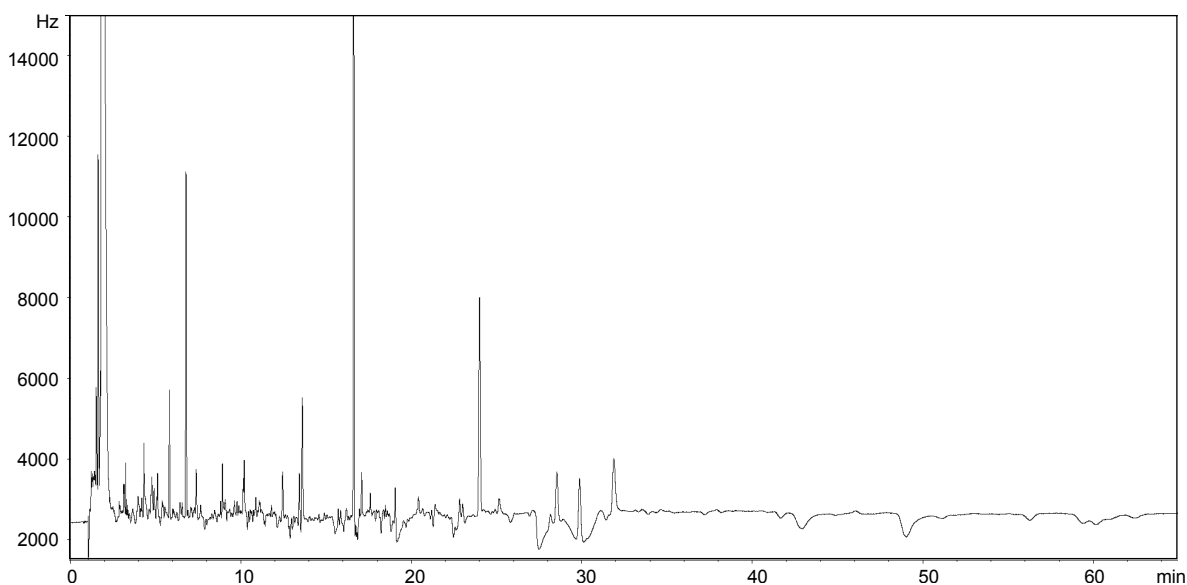
Zaletą metody QuEChERS jest fakt, iż pozwala uzyskać zadawalające wyniki walidacyjne przy minimalnej liczbie etapów w procesie ekstrakcji i oczyszczania próbek. W porównaniu z dotychczas stosowaną w LBPŚOR multi-metodą, pozwala na znaczne obniżenie ilości zużywanych rozpuszczalników (z około 400 ml do 10 ml), co wiąże się z obniżeniem kosztów analizy związków m.in. z utylizacją odpadów chemicznych. Zmniejszeniu uległ również czas przygotowania ekstraktu do końcowych oznaczeń chromatograficznych (z około 2–3 godzin do 20 minut), co sprzyja ogólnemu wzrostowi wydajności

laboratorium i jest korzystne zarówno dla odbiorców wyników badań, jak i konsumentów. Daje ona również możliwość oznaczania niektórych „trudnych” związków takich, jak kaptan. Do wad tej metody należy zaliczyć gorsze oczyszczenie matrycy z współekstrahowanych i interferujących związków (rys. 1, 2). Metoda QuEChERS (opisana w normie EN 15662) dedykowana jest do analiz,

w których oznaczanie prowadzone jest na detektorze MS (spektroskopia mas). Przy zastosowaniu chromatografii z detekcją EC/NP, zanieczyszczenia te mają duży wpływ na trwałość i czułość detektora (szybsze zabrudzenie detektora ogranicza liczbę wykonanych analiz i może fałszować uzyskane wyniki).



Rys. 1. Chromatogram matrycy pszenicy, detektor EC – multi-metoda LBPŚOR
Fig. 1. Chromatogram of wheat matrix, detector EC – LBPŚOR multimethod



Rys. 2. Chromatogram matrycy pszenicy, detektor EC – metoda QuEChERS
Fig. 2. Chromatogram of wheat matrix, detector EC – QuEChERS method

Wnioski / Conclusions

1. Obie metody, dla większości badanych substancji czynnych, spełniają kryteria Komisji Europejskiej, a tym samym wykazują przydatność do rutynowych analiz pozostałości pestycydów w materiale roślinnym o zróżnicowanej zawartości wody (np. jabłka i ziarno zbóż).
2. Zastosowana metoda QuEChERS w połączeniu z detekcją z użyciem detektorów selektywnych – EC/NP, pozwala uzyskać wyniki walidacyjne zgodnie z wymaganiami dokumentu SANCO/12571/2013, przy minimalnej liczbie etapów analizy oraz niewielkim zużyciu odczynników i szkła laboratoryjnego.

3. Multi-metoda oparta na ekstrakcji pozostałości przez podział ciecz-ciecz i oczyszczaniu na kolumnie wypełnionej florisilem daje lepsze rezultaty oczyszczania matryc zbóż z współekstrahowanych i interferujących związków, co umożliwia zwiększenie próbki analitycznej, a tym samym podniesienie czułości metody.

Literatura / References

- Anagnostopoulos C.J., Aplada Sarli P., Miliadis G.E., Haroutounian C.A. 2010. Validation of the QuEChERS method for the determination of 25 priority pesticide residues in cereal-based baby foods by gas chromatography with electron capture and nitrogen phosphorous detection. *Hellenic Plant Protection Journal* 3: 71–80.
- Anastassiades M., Lehotay S.J., Stajnbaher D., Schenck F.J. 2003. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and dispersive solid-phase extraction for the determination of pesticide residues in produce. *Journal of AOAC International* 86 (2): 412–431.
- Correia-Sá L., Cruz Fernandes V., Calhau C., Fernandes Domingues V., Delerue-Matos C. 2012. Optimization of QuEChERS procedure coupled to GC-ECD for organochlorine pesticide determination in carrot samples. *Food Analytical Methods* 6: 587–597.
- EN 15662. 2008. Foods of plant origin – determination of pesticide residues using GC-MS and/or LC-MS/MS following acetonitrile extraction/partitioning and clean-up by dispersive SPE – QuEChERS-method.
- Furlani R.P.Z., Marcilio K.M., Leme F.M., Tfouni S.A.V. 2011. Analysis of pesticide residues in sugarcane juice using QuEChERS sample preparation and gas chromatography with electron capture detection. *Food Chemistry* 126 (3): 1283–1287.
- Grzegorzak M., Szpyrka E., Słowik-Borowiec M., Kurdziel A., Matyaszek A., Rupar J. 2012. Potential risk to consumer related with occurrence of pesticide residues in early vegetables. *Ecological Chemistry and Engineering A*, 19 (3): 239–248. DOI: 10.2428/ecea.2012.19(03)025
- Lorenz J.G., Costa L.L.F., Suchara E.A., Sant'Anna E.S. 2014. Multivariate optimization of the QuEChERS-GC-ECD method and pesticide investigation residues in apples, strawberries, and tomatoes produced in Brazilian South. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 25 (9): 1583–1591.
- Łozowicka B., Jankowska M., Rutkowska E., Hrynko I., Kaczyński P., Miciński J. 2013a. The evaluation of a fast and simple pesticide multiresidue method in various herbs by gas chromatography. *Journal of Natural Medicines* 68 (1): 95–111.
- Łozowicka B., Rutkowska E., Hrynko I., Jankowska M., Kaczyński P. 2013b. Optymalizacja wielopozostałościowej metody oznaczania pozostałości środków ochrony roślin w topinamburze (*Helianthus tuberosus* L.). [Evaluation of multiresidue method for the determination pesticide residues in Jerusalem artichokes (*Helianthus tuberosus* L.)]. *Progress in Plant Protection/Postępy w Ochronie Roślin* 53 (3): 576–581. DOI: 10.14199/ppp-2013-066
- Nollet L.M.L., Rathore H.S. 2010. *Handbook of Pesticides: Methods of Pesticide Residues Analysis*. CRC Press, 628 pp.
- PN-EN ISO/IEC 17025. 2005. Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących.
- Raczkowski M., Hołodyńska A., Nowacka A., Gnusowski B. 2011. Zastosowanie metody QuEChERS do analizy pozostałości pestycydów w pomidorach za pomocą GC-NPD/ECD. [Various parameters affecting the pesticide residues extraction efficiency from the plant material]. *Progress in Plant Protection/Postępy w Ochronie Roślin* 51 (2): 727–731.
- Rahman M.M., Park J.H., Abd El-Aty A.M., Choi J.H., Bae H.R., Yang A., Park K.H., Shim J.H. 2013. Single-step modified QuEChERS for determination of chlorothalonil in shallot (*Allium ascalonicum*) using GC- μ ECD and confirmation via mass spectrometry. *Biomedical Chromatography* 27 (4): 416–421. DOI: 10.1002/bmc.2808
- SANCO/12571/2013. 2013. Guidance document on analytical quality control and validation procedures for pesticide residues in food and feed, 42 pp.
- Słowik-Borowiec M., Kurdziel A., Rupar J., Rogozińska K., Szpyrka E. 2010. Kontrola poziomów pozostałości środków ochrony roślin w owocach i warzywach z terenu południowo-wschodniej Polski w roku 2009. [Pesticide residues in fruit and vegetables from south-eastern region of Poland]. *Progress in Plant Protection/Postępy w Ochronie Roślin* 50 (4): 1980–1986.
- Szpyrka E., Kurdziel A., Matyaszek A., Podbielska A., Rupar J., Słowik-Borowiec M. 2013. Pozostałości środków ochrony roślin w płodach rolnych z terenu południowo-wschodniej Polski (rok 2012). [Pesticide residues in crops from the south-eastern region of Poland (2012)]. *Progress in Plant Protection/Postępy w Ochronie Roślin* 53 (2): 402–406. DOI: 10.14199/ppp-2013-104
- Valverde-Garcia A., Gonzalez-Pradas E., Aguilera-des Real A. 1993. Analysis of buprofezin residues in vegetables. Application to the degradation study on eggplant grown in a greenhouse. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 41 (12): 2319–2323.
- Wu J., Liu Y., Zhao R., Xu R. 2011. Fast pesticide multiresidue analysis in American ginseng (*Panax quinquefolium* L.) by gas chromatography with electron capture detection. *Journal of Natural Medicines* 65 (2): 406–409.