

Development and evaluation of the method for the determination of pesticide residue in the leaves

Opracowanie i optymalizacja metody oznaczania pozostałości środków ochrony roślin w liściach

Bożena Łozowicka, Ewa Rutkowska, Izabela Hrynkó, Magdalena Jankowska, Piotr Kaczyński

Summary

The aim of this study was to evaluate the multiresidue method for the determination of 160 pesticides residues in leaves based on matrix solid phase dispersion (MSPD) in terms of type of sample weight, sorbent and extracting solvent. The optimum parameters were 2 g of a sample with 4 g of florisil as a sorbent. The pesticides were extracted using two solvent mixtures: hexane/acetone (8:2, v/v) and ethyl ether/acetone (8:2, v/v). Pesticides were analysed by gas chromatography (GC) with dual detection system: electron capture (EC) and nitrogen-phosphorus (NP). The average recoveries for most compounds were in the range 70.0–119.8% and the relative standard deviations (RSDs) were equal or lower than 18.2%. The method allowed the determination of very low concentration levels (0.01 mg/kg) and has been applied to routine analysis, especially monitoring organic crops.

Key words: matrix solid phase dispersion; leaves; pesticide residues; gas chromatography; analytical method

Streszczenie

Celem badań była optymalizacja metody oznaczania 160 substancji czynnych środków ochrony roślin w liściach owoców i warzyw, opartej na rozproszeniu matrycy na fazie stałej (MSPD – matrix solid phase dispersion) obejmująca dobór takich parametrów, jak: masa próbki, rodzaj fazy rozpraszającej i sorbentu na etapie oczyszczania, eluentów i proporcji ich objętości. Optymalne warunki otrzymano stosując rozproszenie 2 g próbki liści na 4 g aktywnego florisilu oraz elucję mieszaninami po 15 ml heksan/aceton (8:2, v/v) oraz eter etylowy/aceton (8:2, v/v). Substancje czynne oznaczono techniką chromatografii gazowej w dualnym systemie detekcji: wychwyty elektronów (EC – electron capture) i azotowo-fosforowym (NP – nitrogen-phosphorus). Średnie odzyski dla większości związków mieściły się w granicach 70,0–119,8%, a względne odchylenie standardowe 0,2–18,2% w badanym zakresie stężeń (0,01–5,00 mg/kg). Opracowana metoda pozwoliła na oznaczenie niskich poziomów stężeń analitów (0,01 mg/kg) i została zaadoptowana do badań rutynowych wykonywanych w laboratorium, w szczególności monitorowania produktów ekologicznych.

Słowa kluczowe: MSPD; liście; pozostałości pestycydów; chromatografia gazowa; metoda analityczna

Institut Ochrony Roślin – Państwowy Instytut Badawczy
Terenowa Stacja Doświadczalna
Laboratorium Badania Pozostałości Środków Ochrony Roślin
Chełmońskiego 22, 15-195 Białystok
B.Lozowicka@iorpi.b.poznan.pl; biuro@ior.bialystok.pl

Wstęp / Introduction

Rolnictwo ekologiczne jest systemem produkcji rolnej, opartym na wykorzystaniu naturalnych procesów zachodzących w obrębie gospodarstwa, które wyklucza stosowanie syntetycznych pestycydów. Obecność pozostałości tych substancji może świadczyć o ich zastosowaniu w procesie produkcji (Szymona 2012). Badania monitoringowe prowadzone w ostatnich latach w Unii Europejskiej, w tym w Polsce, potwierdziły obecność pozostałości środków ochrony roślin (ś.o.r.) niedozwolonych w produktach ekologicznych (Gnusowski i wsp. 2012). Kontrola pozostałości ś.o.r. jest w tym przypadku jednym z głównych elementów mających na celu weryfikację gospodarstw ekologicznych.

W liściach roślin, w porównaniu z owocami, następuje wyższa kumulacja substancji pochodzącej z aplikacji ś.o.r. przeciwko agrofagom, często wynikająca z większej powierzchni sorpcyjnej. Dlatego badania liści są miarodajnym wskaźnikiem potwierdzenia zastosowania ś.o.r., nawet po dokonaniu zbioru owoców. Jest to szczególnie istotne w przypadku owoców i warzyw charakteryzujących się krótkim okresem wegetacji (np. truskawki, sałata).

W literaturze niewiele jest doniesień opisujących metody analityczne oznaczania pozostałości ś.o.r. w liściach owoców i warzyw, a opublikowane prace dotyczą głównie badań w liściach jadalnych: boćwiny (Rosa i wsp. 2008), sałaty (Itoiz i wsp. 2012), szpinaku (Tanaka i wsp. 2007; Pan i Liang 2008) czy kapusty (Zhang i wsp. 2007; Chowdhury i wsp. 2013).

W celu monitorowania pozostałości ś.o.r. niezbędna jest metoda analityczna umożliwiająca oznaczenie szerokiego spektrum analitów. Wybór odpowiedniej procedury oznaczania pozostałości pestycydów zależy głównie od rodzaju materiału roślinnego poddanego badaniom oraz struktury chemicznej oznaczanego pestycydu. Trudności analityczne wynikają także z faktu, iż pozostałości ś.o.r. występują w bardzo niskich stężeniach.

Liście stanowią niezwykle trudną matrycę do badań ze względu na zawartość w nich naturalnych pigmentów, np. chlorofilu, dlatego w celu eliminacji interferentów oraz uniknięcia efektu matrycy niezwykle istotne jest właściwe przygotowanie próbki do badań. Oznaczanie pozostałości to proces złożony i składający się z kilku kluczowych etapów: ekstrakcji, oczyszczania ekstraktu oraz jakościowego i ilościowego oznaczania analitu odpowiednią techniką instrumentalną.

Celem pracy było zoptymalizowanie metody oznaczania pestycydów w liściach opartej na rozproszeniu matrycy na fazie stałej (MSPD – matrix solid phase dispersion) (Barker 2007; Łozowicka i wsp. 2013) z wykorzystaniem techniki chromatografii gazowej z detekcją wychwytu elektronów oraz termojonową (GC/ECD – gas chromatography/electron capture detector i GC/NDP – gas chromatography/nitrogen-phosphorus detector).

Materiały i metody / Materials and methods

Materiał do badań stanowiły próbki liści truskawek wolne od pozostałości ś.o.r., które wzbogacono 160 sub-

stancjami czynnymi (s.cz.) z grupy insektycydów, akarycydów (85 s.cz.), fungicydów (58 s.cz.) oraz herbicydów (17 s.cz.) (tab. 1).

Walidację opracowanej metody przeprowadzono w oparciu o kryteria określone w przewodniku SANCO (2011). Odzysk obliczono według wzoru:

$$F = \frac{c_1}{c_2} \times 100\%$$

c_1 – ilość związku dodana do próbki [mg/kg],

c_2 – ilość związku wykryta [mg/kg].

Dokładność i precyzję wyznaczono na podstawie analizy próbek wzbogaconych na trzech poziomach stężeń w zakresie 0,01–5,00 mg/kg. W tym celu zmielone liście truskawek (2,0 g), wzbogacono substancjami czynnymi, po czym dokładnie wymieszano i pozostawiono na około 30 minut, po czym postępowano zgodnie z niżej podanym opisem metody.

W celu uzyskania homogenicznej, sypkiej mieszaniny 4,0 g fazy rozpraszającej (florisilu) i 2,0 g próbki liści truskawek utarto w moździerzu. Następnie naniesiono na uprzednio przygotowaną szklaną kolumnę chromatograficzną zawierającą zwitek waty bawełniano-wiskozowej, bezwodny siarczan sodu (~5,0 g) i żel krzemionkowy (~2,5 g). Anality ze złożonej matrycy liści truskawek wyizolowano przy pomocy dwóch mieszanin rozpuszczalników: 15 ml heksan/aceton (8:2, v/v) oraz 15 ml eter etylowy/aceton (8:2, v/v). Otrzymany eluat zatężono na wyparce próżniowej, a suchą pozostałość rozpuszczono w 2 ml heksan/aceton (9:1, v/v). W związku z niewystarczającym usunięciem uciążliwych substancji z matrycy, tak uzyskany ekstrakt poddano dodatkowemu oczyszczaniu.

Na szklaną kolumnę chromatograficzną wypełnioną bezwodnym siarczanem sodu (~4,0 g) i żelem krzemionkowym (~4,0 g), zwilżoną 10 ml mieszaniny heksan/aceton (8:2, v/v) naniesiono 1,7 ml ekstraktu. Anality eluowano odpowiednio: 10 ml heksan/aceton (8:2, v/v) i dwukrotnie 10 ml aceton/toluen (2:1, v/v). Uzyskany eluat oddestylowano do sucha, a suchą pozostałość rozpuszczono w 1,7 ml mieszaniny heksan/aceton (9:1, v/v), po czym przeniesiono do fiołki. Schemat przygotowania próbki liści truskawek do badań pozostałości ś.o.r. przedstawiono na rysunku 1.

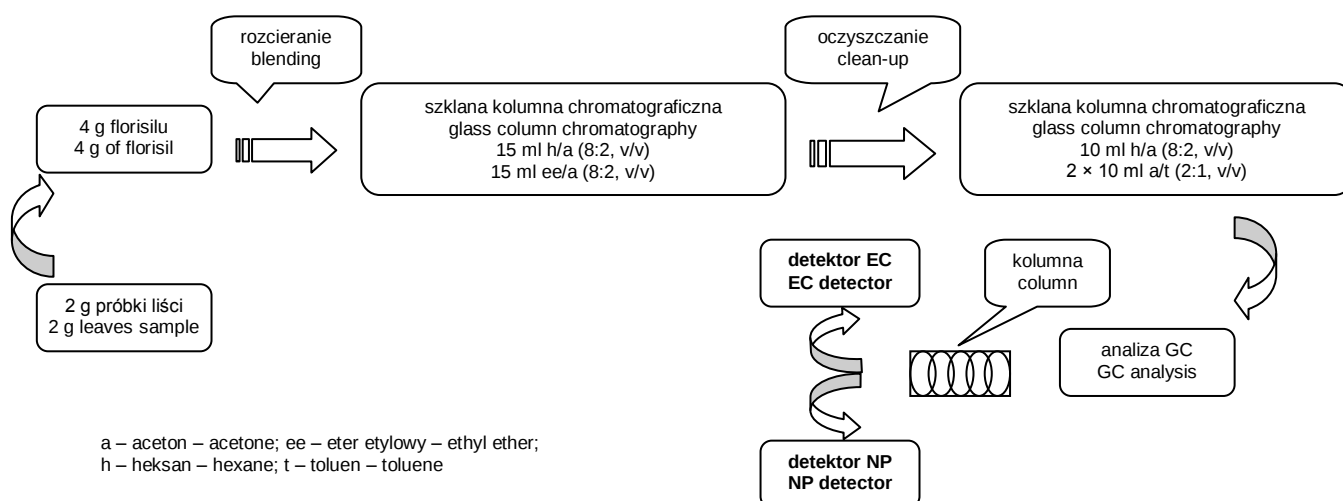
Oznaczenie jakościowe i ilościowe wykonano na chromatografii gazowej Agilent 7890 A wyposażonym w autosampler Agilent 7683 B, sterowany za pomocą oprogramowania ChemStation (wersja Rev. A. 20.02). Separację analitów przeprowadzono na kolumnie HP-5 (30 m × 0,32 mm × 0,50 μm film) podłączonej jednocześnie do detektora azotowo-fosforowego (NPD – nitrogen-phosphorus detector) oraz wychwytu elektronów (ECD – electron capture detector) za pomocą uniwersalnego Y-splittera. Zastosowano następujący program temperaturowy pieca: temperatura początkowa 120°C → 16°C/min → 190°C → 8°C/min → 230°C → 18°C/min → 285°C (izoterma 13,57 min); łączny czas analizy – 26 minut. Badane związki zidentyfikowano na podstawie czasów retencji wzorców poprzez zastosowanie metody wzorca zewnętrznego.

Tabela 1. Oznaczane substancje czynne ś.o.r. wraz z zakresem stężeń
Table 1. Determined active substances with concentration range

Grupa chemiczna Chemical group	Substancja czynna Active substance
Fungicydy Fungicides (58)	azaconazole* (0,02–1,0); azoxystrobin* (0,01–0,5); benalaxyl (0,03–1,5); bitertanol (0,03–1,5); boscalid (0,02–1,0); bromuconazole (0,04–2,0); bupirimate (0,01–0,5); captan (0,01–0,5); chlorothalonil (0,01–0,5); cymoxanil (0,08–3,5); cyproconazole* (0,06–3,0); cyprodinil (0,01–0,5); dichlofluanid (0,01–0,5); dicloran (0,02–1,0); difenoconazole (0,05–2,5); dimethomorph* (0,01–0,5); dimoxystrobin* (0,01–0,5); diniconazole (0,02–1,0); diphenylamine (0,05–2,5); epoxiconazole (0,02–1,0); fenamidone (0,05–2,5); fenarimol (0,01–0,5); fenhexamid* (0,05–2,5); fenpropimorph* (0,05–2,5); fludioxonil (0,03–1,5); fluquinconazole (0,02–1,0); flusilazole (0,02–1,0); flutriafol* (0,05–2,5); folpet (0,05–2,5); hexaconazole (0,02–1,0); imibenconazole* (0,02–1,0); iprodione (0,05–2,5); iprovalicarb (0,03–1,5); kresoxim-methyl (0,02–1,0); mepanipyrim (0,03–1,5); metconazole* (0,05–2,5); metalaxyl-M (0,05–2,5); myclobutanil* (0,02–1,0); oxadixyl* (0,03–1,5); paclobutrazol (0,06–3,0); penconazole (0,02–1,0); picoxystrobin* (0,05–2,5); prochloraz* (0,02–1,0); procymidone (0,01–0,5); propiconazole (0,06–3,0); pyraclostrobin (0,05–2,5); pyrazophos (0,02–1,0); pyrimethanil (0,02–1,0); quinoxifen (0,02–1,0); tebuconazole (0,04–2,0); tecnazene (0,01–0,5); tetraconazole (0,02–2,0); tolclofos-methyl (0,02–1,0); tolylfluanid* (0,01–0,5); triadimefon (0,01–0,5); triadimenol (0,06–3,0); trifloxystrobin (0,01–0,5); vinclozolin (0,01–0,5)
Herbicydy Herbicides (17)	acetochlor* (0,05–2,5); atrazine* (0,01–0,5); chlorpropham (0,05–2,5); clomazone (0,05–2,5); fluazifop-p-butyl (0,04–2,0); lenacil* (0,04–2,0); metazachlor (0,05–2,5); metribuzin* (0,01–0,5); napropamide* (0,03–1,5); nitrofen (0,01–0,5); pendimethalin (0,02–1,0); prometryn* (0,01–0,5); propachlor (0,03–1,5); propham (0,05–2,5); propyzamide (0,03–1,5); simazine (0,01–0,5); trifluralin (0,01–0,5)
Insektycydy i akarocydy Insecticides and acaricides (85)	acetamiprid (0,01–0,5); acrinathrin (0,03–1,5); aldrine (0,01–0,5); alpha-cypermethrin (0,01–0,5); alpha-endosulfan (0,01–0,5); alpha-HCH (0,01–0,5); azinphos-ethyl* (0,01–0,5); azinphos-methyl* (0,01–0,5); beta-cyfluthrin (0,03–1,5); beta-endosulfan (0,01–0,5); beta-HCH (0,01–0,5); bifenthrin* (0,02–1,0); bromophos-ethyl (0,01–0,5); bromophos-methyl (0,01–0,5); bromopropylate (0,01–0,5); buprofezin (0,02–1,0); cadusafos (0,01–0,5); carbaryl* (0,05–2,5); carbofuran (0,05–2,5); chlorfenvinphos* (0,01–0,5); chlorpyrifos (0,01–0,5); chlorpyrifos-methyl (0,01–0,5); coumaphos (0,03–1,5); cyfluthrin (0,05–2,5); cypermethrin* (0,05–2,5); DEET* (0,05–2,5); deltamethrin (0,05–2,5); diazinon (0,01–0,5); dicofol (0,02–1,0); dieldrin (0,01–0,5); dimethoate* (0,01–0,5); endosulfan-sulfate (0,01–0,5); endrin* (0,01–0,5); esfenvalerate (0,04–2,0); ethion* (0,01–0,5); fenazaquin (0,02–1,0); fenchlorphos* (0,01–0,5); fenitrothion (0,01–0,5); fenpropathrin (0,03–1,5); fenthion* (0,01–0,5); fenvalerate* (0,04–2,0); fipronil* (0,01–0,5); formothion* (0,01–0,5); gamma-HCH (lindane)* (0,01–0,5); HCB (0,01–0,5); heptachlor (0,01–0,5); heptachlor-epoxide (0,01–0,5); heptenophos (0,01–0,5); hexythiazox (0,1–5,0); indoxacarb* (0,03–1,5); isofenphos* (0,01–0,5); isofenphos-methyl (0,01–0,5); lambda-cyhalothrin* (0,02–1,0); malaoxon (0,01–0,5); malathion* (0,01–0,5); mecarbam (0,01–0,5); methacrifos (0,02–1,0); methidathion (0,01–0,5); metazachlor (0,05–2,5); methoxychlor (DMDT) (0,02–1,0); o,p'-DDT* (0,01–0,5); p,p'-DDD (0,01–0,5); p,p'-DDE (0,01–0,5); p,p'-DDT (0,01–0,5); paraoxon-ethyl (0,01–0,5); paraoxon-methyl (0,01–0,5); parathion-ethyl (0,01–0,5); parathion-methyl (0,01–0,5); permethrin (0,05–2,5); phorate* (0,02–1,0); phosalone (0,01–0,5); phosmet (0,04–2,0); pirimicarb (0,01–0,5); pirimiphos (0,01–0,5); pirimiphos-methyl (0,01–0,5); profenofos (0,02–1,0); propoxur (0,03–1,5); pyridaben (0,05–2,5); pyriproxyfen (0,03–1,5); quinalphos (0,02–1,0); tebufenpyrad* (0,03–1,5); tetrachlorvinphos* (0,02–1,0); tetradifon (0,01–0,5); triazophos (0,01–0,5); zeta-cypermethrin (0,01–0,5)

*substancje czynne z odzyskami < 70% – active substance with recoveries < 70%

W nawiasach podano zakres stężeń w mg/kg – In brackets the concentration range were given in mg/kg



Rys. 1. Schemat przygotowania próbki liści

Fig. 1. Scheme of leaves sample preparation

Wyniki i dyskusja / Results and discussion

Optymalizacji poddano takie parametry, jak: masa próbki, rodzaj fazy rozpraszającej i sorbentu do oczyszczania, eluenty i ich skład objętościowy na poszczególnych etapach analizy wykorzystując metodę MSPD (matrix solid phase dispersion) (rys. 2).

Pierwszym badanym parametrem optymalizacji metody była masa próbki. W tym celu przeprowadzono trzy eksperymenty z wykorzystaniem naważek: 2, 5 i 10 g. Zadawalające parametry na wszystkich etapach prowadzonej analizy uzyskano dla najmniejszej (2 g) naważki.

Kolejnym poddanym optymalizacji parametrem był rodzaj fazy rozpraszającej, której właściwości warunkują proces adsorpcji związków. Do badań wykorzystano aktywowane w temperaturze 600°C dwie fazy rozpraszające: florisil (60–100 mesh) i żel krzemionkowy (230–400 mesh) oraz tlenek glinu (63–200 mesh) aktywowany w temperaturze 130°C. Zastosowanie żelu krzemionkowego spowodowało uzyskanie odzysków poniżej 40% dla trzydziestu pięciu związków, a tlenku glinu dla większości analizowanych związków. Użycie florisilu pozwoliło na uzyskanie odzysków analitów mieszczących się w akceptowalnym zakresie 70–120%.

Dobór odpowiedniego rozpuszczalnika ekstrahującego, który wpływa na efektywność i selektywność procesu ekstrakcji, był zadaniem najtrudniejszym ze względu na szerokie spektrum oznaczanych związków o zróżnicowanych właściwościach fizyko-chemicznych. Efektywność procesu ekstrakcji prowadzonej w szklanej kolumnie chromatograficznej wypełnionej żelem krzemionkowym oceniano poprzez wartości odzysków, tło matrycy oraz obecność interferujących pików na chromatogramach. Zastosowano rozpuszczalniki o różnej polarności, tj. heksan, aceton, acetonitryl, metanol (uszeregowane według wzrastającej polarności) oraz mieszaniny rozpuszczalników: heksan/aceton (8:2, v/v), heksan/eter etylowy/aceton (1:2:2, v/v/v), eter etylowy/aceton (8:2, v/v), heksan/eter etylowy (2:1, v/v). Najlepsze efekty uzyskano stosując układy o wzrastającej polarności heksan/aceton (8:2, v/v) oraz eter etylowy/aceton (8:2, v/v).

Kolejnym ważnym krokiem było zoptymalizowanie objętości rozpuszczalników wykorzystanych do ekstrakcji analitów (10, 15, 25 i 50 ml). Eksperyment wykazał, iż zastosowanie dwóch mieszanin po 15 ml było wystarczające do wyekstrahowania badanych analitów.

Wskutek niewystarczającego usunięcia substancji koelujących obecnych w badanej matrycy, które stanowiły problem w późniejszej analizie instrumentalnej, niezbędne było przeprowadzenie dodatkowego oczyszczania ekstraktu. Wykorzystano do tego technikę adsorpcyjnej chromatografii kolumnowej przy użyciu tradycyjnej szklanej kolumny chromatograficznej wypełnionej aktywowanym florisilem lub żelem krzemionkowym. Przeprowadzono również eksperyment na kolumnkach przeznaczonych do ekstrakcji SPE (solid phase extraction) wypełnionych niepolarnym sorbentem oktadecylowym (C18, 500 mg/3 ml lub 1000 mg/6 ml). Najbardziej skuteczne okazało się

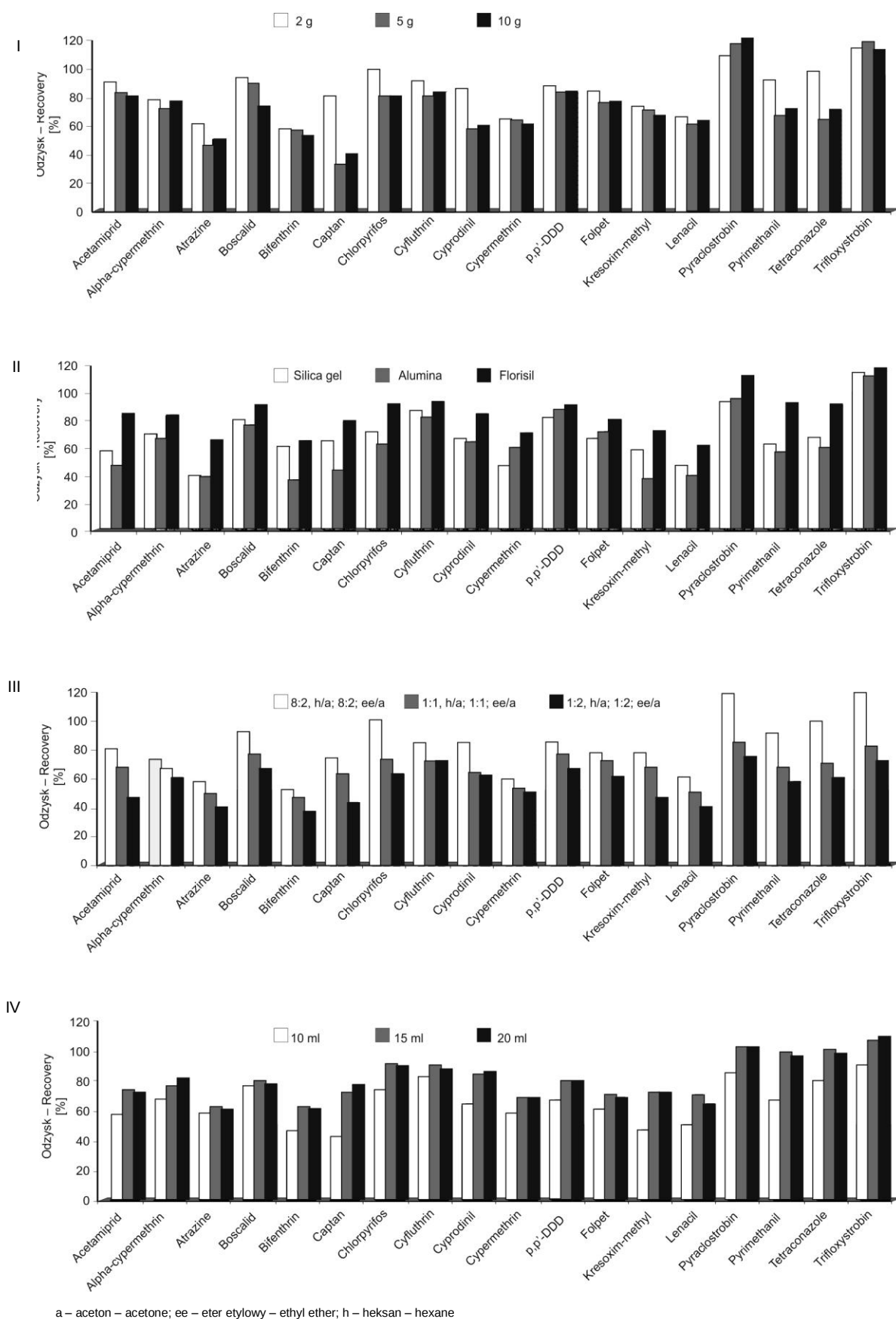
zastosowanie kolumny wypełnionej żelem krzemionkowym, a optymalnym układem eluentów mieszanina heksan/aceton (8:2, v/v) w objętości 10 ml, a następnie mieszanina 10 ml aceton/toluen (2:1, v/v).

Oznaczenie pozostałości ś.o.r. wykonano techniką chromatografii gazowej w dualnym systemie detekcji: wychwyty elektronów (EC) i azotowo-fosforowym (NP). Parametry statystyczne zoptymalizowanej metody wielopozostałościowej MRM (multiresidue method) sprawdzono pod kątem wymagań stawianych analizie pozostałości ś.o.r. zgodnie z europejskim przewodnikiem SANCO. W analizowanym zakresie stężeń (0,01–5,00 mg/kg) dla poszczególnych związków wykazano satysfakcjonującą liniowość metody potwierdzoną współczynnikiem korelacji $\geq 0,993$. Dla większości związków odzysk mieścił się w granicach 70,0–119,8%, a względne odchylenie standardowe 0,2–18,2% w badanym zakresie stężeń. Granice oznaczalności wynosiły od 0,01 do 0,10 mg/kg.

Część związków wykazała akceptowalne odzyski w zakresie 42,0–69,9% (acetochlor, atrazyna, azakonazol, azinofos metylowy i etylowy, azoksystrobina, bifentryna, chlorfenwinfos, cypermetryna, cyprokonazol, DEET, dimetoat, dimetomorf, dimoksystrobina, endryna, etion, fenpropimorf, fenchlorfos, fenheksamid, fention, fenwalerat, fipronil, flutriafof, forat, formotion, lindan, imibenkonazol, indoksakarb, karbaryl, lambda-cyhalotryna, lenacyl, malation, metkonazol, metrybuzyna, mychlobutanil, napropamid, o,p' DDT, oksadiksyl, pikoksystrobina, prochloraz, prometryna, tebufenpyrad, tetra-chlorwinfos i tolylofluaniid) charakteryzując się dobrymi pozostałymi parametrami walidacyjnymi.

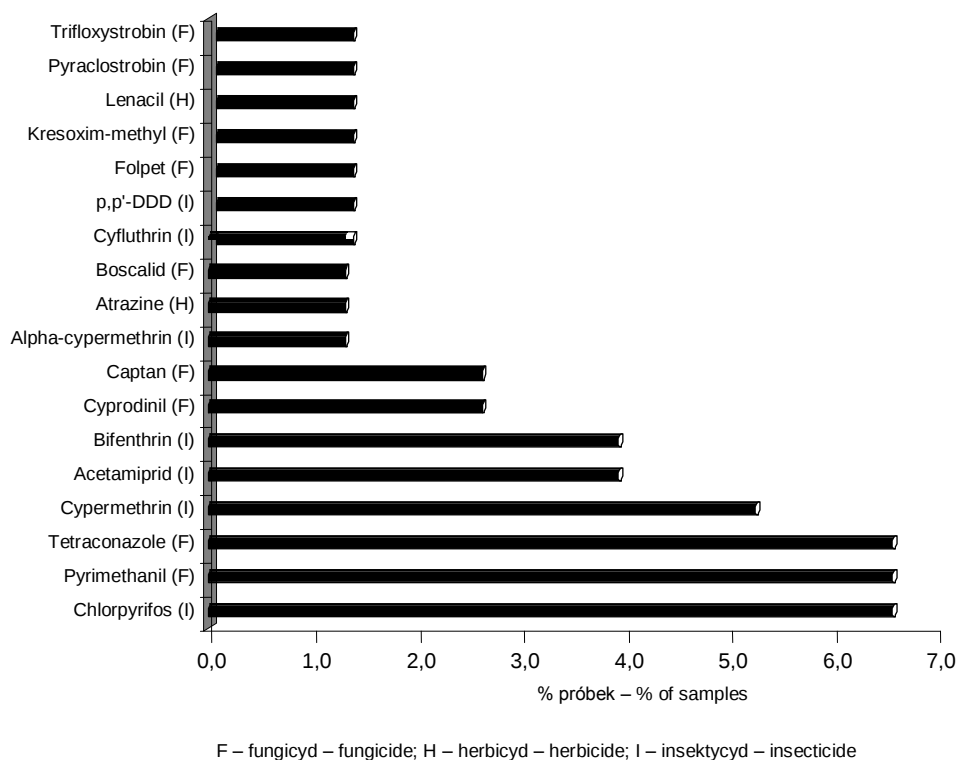
W ostatnich latach można zaobserwować coraz częstsze zastępowanie techniki MSPD techniką QuEChERS (quick, easy, cheap, effective, rugged and safe) do analizy pestycydów w różnorodnych matrycach: warzywach i owocach (Lu i wsp. 2012), sokach (Prado i wsp. 2011), herbacie, produktach zbożowych (Kolberg i wsp. 2011) czy przetworach mlecznych (Li i wsp. 2013). Wybór ten jednak, wydaje się być podyktowany bardziej aktualnie obowiązującymi trendami w analityce niż poparty dowodami (Capriotti i wsp. 2013). Jednak w przypadku „trudnej” matrycy jaką stanowią liście, proponowana metoda MSPD nie tylko pozwoliła na jednoczesne oznaczanie i potwierdzenie obecności szerokiego spektrum pestycydów wywodzących się z różnych grup chemicznych uzyskując wiarygodne wyniki analiz, ale również okazała się użyteczna w rutynowej analizie, ze względu na prostotę wykonania i niskie koszty.

Zoptymalizowaną metodę wykorzystano do analizy 76 próbek: liści aronii, brzoskwini, czereśni, jabłoni, porzeczki czarnej i czerwonej, truskawek oraz kapusty, ogórków, pietruszki i ziemniaków pobranych z gospodarstw ekologicznych, w których wykryto obecność ś.o.r. niedozwolonych do stosowania w rolnictwie ekologicznym w zakresie stężeń (0,01–2,48 mg/kg) (rys. 3). Potwierdzono obecność 18 związków, z czego pozostałości chloropirifosu, pirymetanilu i tetrakonazolu występowały najczęściej.



Rys. 2. Wpływ różnych parametrów na odzysk wybranych pestycydów. I) masa próbki; II) rodzaj fazy rozpraszającej; III) stosunek objętościowy mieszanin: h/a i ee/a; IV) objętość mieszaniny eluentów – h/a (8:2, v/v) i ee/a (8:2, v/v)

Fig. 2. Influence of different parameters on the extraction recovery. I) amount of samples; II) type of sorbent; III) volume ratio of: h/a and ee/a; IV) volume of the solvent mixtures – h/a (8:2, v/v) and ee/a (8:2, v/v)



Rys. 3. Występowanie pozostałości ś.o.r. w płodach rolnych
Fig. 3. Most common found pesticides in leaves

Wnioski / Conclusions

- Opracowana metoda umożliwia oznaczanie zróżnicowanych pod względem budowy chemicznej i mechanizmu działania 160 substancji czynnych pestycydów na niskich poziomach stężeń w jednym toku analitycznym z zachowaniem dobrych parametrów walidacyjnych, spełniając kryteria metody wielopozostałościowej.
- W procesie optymalizacji metody analitycznej:
 - najbardziej optymalnym rozwiązaniem jest zastosowanie aktywowanego florisilu jako faza rozpraszająca próbkę o masie 2 g,
 - najkorzystniejsze okazały się mieszaniny rozpuszczalników heksan/aceton oraz eter etylowy/aceton jako eluenty,
 - najefektywniejsze oczyszczanie uzyskano na kolumnie chromatograficznej wypełnionej żel krzemionkowym wykorzystując do elucji mieszaniny heksan/aceton oraz aceton/toluen.
- Zoptymalizowaną metodę wdrożono do rutynowych badań pozostałości ś.o.r. w próbkach liści pochodzących z gospodarstw ekologicznych.
- Przeprowadzone badania wskazują, iż niezwykle istotne jest monitorowanie ekologicznych płodów rolnych ze względu na wykryte w nich pozostałości ś.o.r.

Literatura / References

- Barker S.A. 2007. Matrix solid phase dispersion (MSPD). *J. Biochem. Biophys. Methods* 70 (2): 151–162.
- Capriotti A.L., Cavaliere C., Lagana A., Piovesana S., Samperi R. 2013. Recent trends in matrix solid-phase dispersion. *Trends Anal. Chem.* 43: 53–66.
- Chowdhury M.A.Z., Fakhruddin A.N.M., Islam M.N., Moniruzzaman M., Gan S.H., Alam M.H. 2013. Detection of the residues of nineteen pesticides in fresh vegetable samples using gas chromatography-mass spectrometry. *Food Cont.* 34: 457–465.
- Gnuszowski B., Nowacka A., Walorczyk S., Łozowicka B., Szpyrka E. 2012. Badania pozostałości środków ochrony roślin w płodach rolnych, roślinnych produktach spożywczych i paszach pochodzących z produkcji ekologicznej w roku 2010. [Pesticide residues in organic food of plant origin in Poland in 2010]. *Prog. Plant Prot./Post. Ochr. Roślin* 52 (1): 127–132.
- Gonzalez-Rodriguez R.M., Rial-Otero R., Cancho-Grande B., Simal-Gandara J. 2008. Determination of 23 pesticide residues in leafy vegetables using gas chromatography-ion trap mass spectrometry and analyte protectants. *J. Chromatogr. A* 1196–1197: 100–109.
- Itoiz E.S., Fantke P., Juraske R., Kounina A., Vallejo A.A. 2012. Deposition and residues of azoxystrobin and imidacloprid on greenhouse lettuce with implications for human consumption. *Chemosphere* 89: 1034–1041.

- Kolberg D.I., Prestes O.D., Adaime M.B., Zanella R. 2011. Development of a fast multiresidue method for the determination of pesticides in dry samples (wheat grains, flour and bran) using QuEChERS based method and GC-MS. *Food Chem.* 125: 1436–1442.
- Li N., Lei L., Nian L., Zhang R., Wu S., Ren R., Wang Y., Zhang H., Yu A. 2013. A modified QuEChERS method for the determination of some herbicides in yogurt and milk by high performance liquid chromatography. *Talanta* 105: 219–228.
- Lu D., Qiu X., Feng Ch., Jin Y., Lin Y., Xiong L., Wen Y., Wang D., Wang G. 2012. Simultaneous determination of 45 pesticides in fruit and vegetable using an improved QuEChERS method and on-line gel permeation chromatography-gas chromatography/mass spectrometer. *J. Chromatogr. B* 895–896: 17–24.
- Łozowicka B., Jankowska M., Rutkowska E., Hrynko I., Kaczyński P., Miciński J. 2013. The evolution of a fast and simple pesticide multiresidue method in various herbs by gas chromatography. *J. Nat. Med.* 68: 95–111.
- Pan J., Xia X., Liang J. 2008. Analysis of pesticide multi-residues in leafy vegetables by ultrasonic solvent extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Ultrason. Sonochem.* 15: 25–32.
- 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 Chem.* 126: 1283–1287.
- Gonzalez-Rodriguez R.M., Rial-Otero R., Cancho-Grande B., Simal-Gandara J. 2008. Determination of 23 pesticide residues in leafy vegetables using gas chromatography-ion trap mass spectrometry and analyte protectants. *J. Chromatogr. A* 1196–1197: 100–109.
- SANCO/12495/2011. Method validation and quality control procedures for pesticide residues analysis in food and feed, 40 pp.
- Szymona J. 2012. Przyczyny występowania pozostałości niedozwolonych pestycydów w materiale roślinnym truskawki pochodzenia ekologicznego. [Causes of not allowed pesticide residues in plant material of origin of organic strawberries]. *J. Res. Appl. Agric. Engng.* 57 (4): 138–140.
- Tanaka T., Hori T., Asada T., Oikawa K., Kawata K. 2007. Simple one-step extraction and cleanup by pressurized liquid extraction for gas chromatographic-mass spectrometric determination of pesticides in green leafy vegetables. *J. Chromatogr. A* 1175: 181–186.
- Zhang Z.Y., Liu X.J., Yu X.Y., Zhang C.H., Hong X.Y. 2007. Pesticide residues in the spring cabbage (*Brassica oleracea* L. var. *capitata*) grown in open field. *Food Cont.* 18: 723–730.