

Evaluation of multiresidue method for the determination pesticide residues in Jerusalem artichokes (*Helianthus tuberosus* L.)

Optymalizacja wielopozostałościowej metody oznaczania pozostałości środków ochrony roślin w topinamburze (*Helianthus tuberosus* L.)

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

Summary

Nowadays, there are not registered plant protection products (PPPs) for use in the cultivation of Jerusalem artichoke in our country. The lack of protection programs makes possible misuse of PPPs in accordance with their labels. Therefore, in order to ensure consumer safety, it becomes necessary to control the residues of PPPs in this plant. The aim of this study was to optimize the multiresidue method based on matrix solid phase dispersion (MSPD) in terms of type of sample weight, sorbent and extracting solvent. Experiments were carried out by fortification of artichoke blank samples with 179 active substances. 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 diethyl ether/acetone (8:2, v/v). For clean up glass chromatography column with silica gel was used. 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 71.8–117.2% and the relative standard deviations (RSDs) were equal or lower than 19.0%. The method allowed the determination of very low concentration levels (0.005 mg/kg) and has been applied to routine analysis.

Key words: matrix solid phase dispersion, Jerusalem artichokes, pesticide residues, gas chromatography, analytical method

Streszczenie

Obecnie w kraju nie ma zarejestrowanych środków ochrony roślin (ś.o.r.) do stosowania w uprawach topinamburu. Brak programów ochrony roślin powoduje możliwość stosowania ś.o.r. niezgodnie z ich etykietą. W celu zapewnienia bezpieczeństwa konsumentów konieczna staje się kontrola pozostałości ś.o.r. w tej roślinie. Celem pracy była optymalizacja metody opartej na rozproszeniu matrycy na fazie stałej MSPD (matrix solid phase dispersion) obejmująca dobór takich parametrów, jak: rodzaj fazy rozpraszającej i sorbentu na etapie oczyszczania, eluentów i proporcji ich objętości oraz masę próbki. Optymalne warunki otrzymano stosując rozproszenie 2 g próbki topinamburu i 4 g aktywnego florisilu oraz elucję mieszaninami po 15 ml heksan/aceton (8:2, v/v) oraz eter etylowy/aceton (8:2, v/v) z kolumny wypełnionej żel krzemionkowym. Dodatkowe oczyszczanie przeprowadzono na kolumnie wypełnionej żel krzemionkowym. Pestycydy 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 71,8–117,2%, a względne odchylenie standardowe 0,9–19,0% w badanym zakresie stężeń. Opracowana metoda pozwoliła na oznaczenie niskich poziomów stężeń analitów (0,005 mg/kg) i została zaadoptowana do badań rutynowych wykonywanych w laboratorium.

Słowa kluczowe: MSPD, topinambur, pozostałości pestycydów, chromatografia gazowa, metoda analityczna

Institut Ochrony Roślin – Państwowy Institut 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

Słonecznik bulwiasty (*Helianthus tuberosus* L.), zwany topinamburem, ziemną gruszką, karczochem jerozolimskim czy cytrusem północy jest gatunkiem z rodziny astrowatych i pochodzi z Ameryki Północnej. Cieszy się coraz większym powodzeniem jako wartościowe warzywo, zwłaszcza w diecie cukrzycowej.

Topinambur cechuje się niewielkimi wymaganiami, rośnie w bardzo różnych warunkach, jest generalnie rośliną odporną na choroby i szkodniki. Za najgroźniejsze choroby słonecznika bulwiastego uważa się zgniliznę twardzikową wywołowaną przez workowca (*Sclerotinia sclerotiorum*) oraz rdzę słonecznika (*Puccinia helianthi*). Obecnie w kraju brak jest zarejestrowanych środków ochrony roślin (ś.o.r.) do ochrony upraw topinamburu, stąd istnieje ryzyko stosowania ich niezgodnie z zaleceniami. W celu zapewnienia bezpieczeństwa konsumentów konieczna staje się kontrola pozostałości ś.o.r. w tej roślinie.

W celu monitorowania pozostałości ś.o.r. niezbędna jest właściwa metoda analityczna umożliwiająca oznaczenie szerokiego spektrum pestycydów. 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 występują w niskich stężeniach (rzędu 10^{-2} – 10^{-5} mg/kg). Przygotowanie próbek do oznaczania pozostałości pestycydów jest złożone i składa się z kilku kluczowych etapów: ekstrakcji, oczyszczania ekstraktu oraz jakościowego i ilościowego oznaczania analitu odpowiednią techniką instrumentalną.

W związku z brakiem w literaturze prac naukowych, dotyczących metody oznaczania pestycydów w topinamburze podjęto działania zmierzające do opracowania prostej i szybkiej procedury oznaczenia 179 substancji czynnych (s.cz.) z grupy akarycydów, fungicydów, herbicydów oraz insektycydów. Zoptymalizowana metoda opar-

ta jest na rozproszeniu matrycy na fazie stałej (MSPD, matrix solid phase dispersion) (Barker 2007) z wykorzystaniem techniki chromatografii gazowej z detekcją wychwytu elektronów oraz termojonową. Metoda MSPD z zastosowaniem detektorów selektywnych stosowana jest do ekstrakcji pestycydów z takich różnorodnych matryc, jak: gleba (Łozowicka i wsp. 2012b), wybranych owoców i warzyw (Navarro i wsp. 2002; Łozowicka i wsp. 2012a), produktów zbożowych (Dorea i Sobrinho 2004), sokach czy winie (Baohui i wsp. 2011) oraz ziołach (Tang i wsp. 2006).

Materiały i metody / Materials and methods

Materiał do badań stanowiły próbki bulw topinamburu wolne od pozostałości ś.o.r., wzbogacone substancjami czynnymi ś.o.r.

Walidację opracowanej metody przeprowadzono w oparciu o przewodnik SANCO (SANCO 2011). Dokładność i precyzję wyznaczono na podstawie analizy próbek wzbogaconych na trzech poziomach stężeń: I. 0,005–0,10 mg/kg, II. 0,05–1,00 mg/kg i III. 0,25–5,00 mg/kg. W tym celu użyto zmielone bulwy topinamburu (2 g), które wzbogacono substancjami czynnymi (179 s.cz.) z grupy insektycydów (81 s.cz.), fungicydów (64 s.cz.), herbicydów (27 s.cz.) oraz akarycydów (7 s.cz.) (tab. 1). Po dodaniu wzorców próbkę dokładnie wymieszano i pozostawiono na około 30 minut, po czym postępowano zgodnie z niżej podanym opisem metody.

Do 4,0 g fazy rozpraszającej (florisilu) dodano 2,0 g próbki bulw topinamburu i utarto w moździerz w celu uzyskania homogenicznej, sypkiej mieszaniny, którą naniesiono na uprzednio przygotowaną szklaną kolumnę chromatograficzną zawierającą bezwodny siarczan sodu (~5,0 g) i żel krzemionkowy (~2,5 g). Anality wyizolowano przy pomocy dwóch mieszanin rozpuszczalników: 15 ml heksan/acetone (8:2, v/v) oraz 15 ml eter etylo-

Tabela 1. Oznaczane substancje czynne ś.o.r.

Table 1. Determined of active substance

Grupa chemiczna Chemical group	Substancja czynna Active substance
1	2
Akarycydy Acaricide (7)	bromopropylate; dicofol; fenazaquin; hexythiazox; propargit; tebufenpyrad; tetradifon
Fungicydy Fungicides (64)	azaconazole; azoxystrobin; benalaxyl; bitertanol; boscalid; bromuconazole; bupirimate; captan*; chlorothalonil; cymoxanil; cyproconazole*; cyprodinil; dichlofluanid; dicloran; difenoconazole; dimethomorph; dimoxystrobin; diniconazole; diphenylamine*; epoxiconazole; fenamidone; fenarimol; fenbuconazole; fenhexamid*; fenpropimorph; fluazynam; fludioxonil*; fluquinconazole; flusilazole; flutriafol*; folpet; hexaconazole*; imazalil; imibenconazole*; iprodione; iprovalicarb; kresoxim-methyl; mepanipyrim; metconazole*; metalaxyl; myclobutanil; oxadixyl; paclobutrazol; penconazole; pencycuron*; picoxystrobin; prochloraz; procymidone; propiconazole; pyraclostrobin*; pyrazophos; pyrimethanil; quinoxifen; quintozone*; tebuconazole; tecnazene*; tetraconazole; tolclofos-methyl; tolylfluanid; triadimefon; triadimenol; trifloxystrobin; vinclozolin; zoxamide
Herbicydy Herbicides (27)	acetochlor; atrazine; bromacil; chlorpropham; clomazone; cyanazine; cyprazine; dichlobenil*; diflufenican; fluazifop-p-butyl; flurochloridone; lenacil; metamitron; metazachlor; metribuzin*; napropamide; nitrofen*; oxyfluorfen; pendimethalin; prometryn*; propachlor; propaquizafop; propazine; propham; propyzamide; simazine; trifluralin

1	2
Insektycydy Insecticides (81)	acetamidprid; acrinathrin; aldrine*; alpha-cypermethrin*; alpha-endosulfan; alpha-HCH; azinphos-ethyl; azinphos-methyl; beta-cyfluthrin; beta-endosulfan; beta-HCH; bifenthrin*; bromophos-ethyl; bromophos-methyl; buprofezin; cadusafos; carbaryl; carbofuran; chlorfenvinphos; chlorpyrifos; chlorpyrifos-methyl; coumaphos; cyfluthrin; cypermethrin*; DEET; deltamethrin; diazinon; dieldrin; dimethoate; endosulfan-sulfate; endrin; esfenvalerate; ethion; ethoprophos; fenclorophos; fenitrothion; fenpropathrin*; fenvalerate*; fipronil; formothion*; gamma-HCH (lindane); HCB*; heptachlor; heptachlor-epoxide; heptenophos; indoxacarb; isofenphos; isofenphos-methyl; lambda-cyhalothrin*; malaoxon; malathion; mecarbam; methacrifos*; mevinphos; methidathion*; methoxychlor (DMDT); o,p'-DDT; p,p'-DDD; p,p'-DDE; p,p'-DDT; paraoxon-ethyl; paraoxon-methyl; parathion-ethyl; parathion-methyl; permethrin*; phosalone; phosmet; pirimicarb; pirimiphos; pirimiphos-methyl; profenofos; propoxur; pyridaben; pyriproxyfen; tau-fluvalinate; teflubenzuron; tetrachlorvinphos; thiacloprid; thiamethoxam*; triazophos; zeta-cypermethrin*

*substancje czynne z odzyskami < 70% i > 120% – active substances with recoveries < 70% and > 120%

wy/aceton (8:2, v/v). Otrzymany eluat zateżono na wyparce próżniowej, a suchą pozostałość rozpuszczono w 2 ml heksan/aceton (9:1, v/v). Tak uzyskany ekstrakt poddano dodatkowemu oczyszczaniu.

Na szklaną kolumnę chromatograficzną wypełnioną bezwodnym siarczanem sodu (~4,0 g) i żel 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 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 bulw topinamburu do badań pozostałości ś.o.r. przedstawiono na rysunku 1.

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 otrzymana [mg/kg].

Oznaczenie jakościowe i ilościowe wykonano na chromatografie gazowej Agilent HP 6890 A z automatycznym podajnikiem próbek, wyposażonym w detektor azotowo-fosforowy i wychwyty elektronów (GC-NPD/ECD), sterowany za pomocą oprogramowania ChemStation. Rozdzielenie analitów przeprowadzono na kolumnie DB-1701 (30 m × 0,32 mm × 1,00 µm film); stosując następujący program temperaturowy pieca: temperatura początkowa 120°C → 20°C/min → 190°C → 6°C/min → 230°C → 5 min → 25°C/min → 280°C → 28 min; łączny czas analizy – 45,17 minut. Badane związki zidentyfikowano na podstawie czasów retencji wzorców.

Wyniki i dyskusja / Results and discussion

Do oznaczenia 179 substancji czynnych ś.o.r. wykorzystano technikę MSPD (matrix solid phase dispersion). Optymalizacji poddano takie parametry, jak: rodzaj fazy rozpraszającej i sorbentu do oczyszczania, eluenty i ich skład objętościowy na poszczególnych etapach analizy oraz masę próbek.

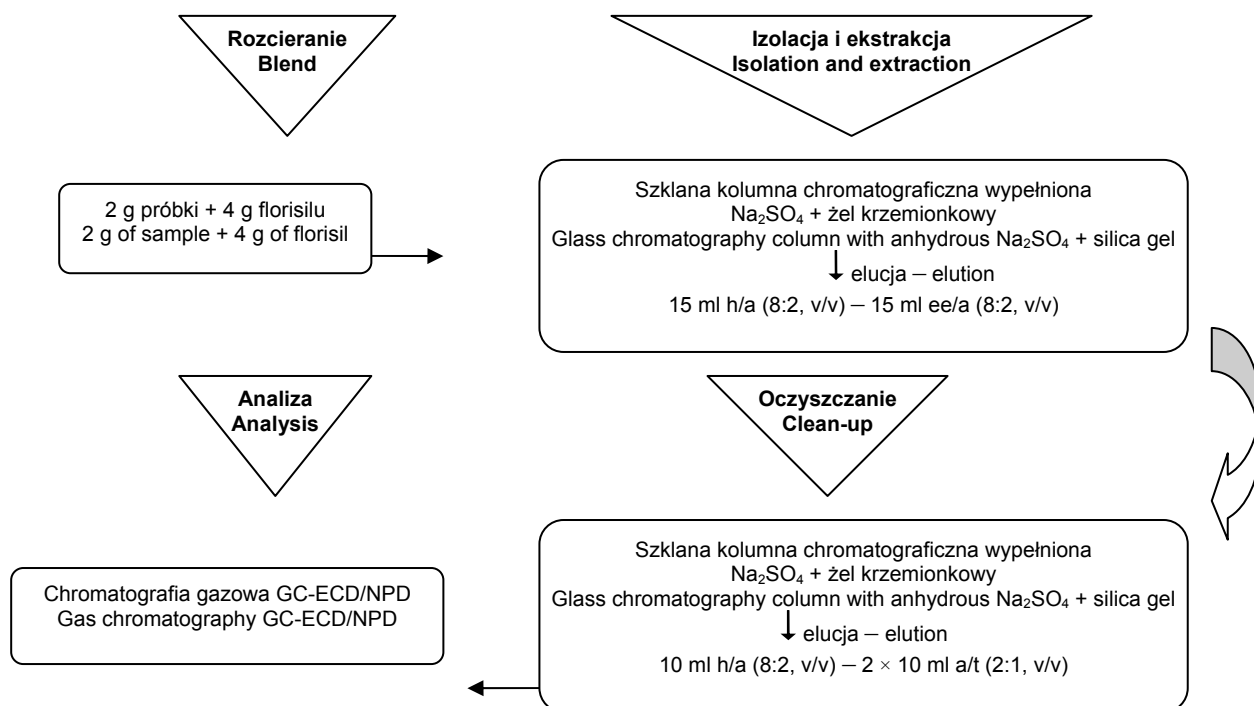
Dobór odpowiedniej fazy rozpraszającej, której właściwości determinują proces adsorpcji związków jest niezwykle ważnym etapem. Prowadzone badania opierały się

na wykorzystaniu aktywowanych w temperaturze 600°C: florisilu o granulacji 60–100 mesh oraz żelu krzemionkowego (230–400 mesh). Zastosowanie żelu krzemionkowego spowodowało uzyskanie odzysków poniżej 40% dla dziewiętnastu związków, natomiast użycie florisilu pozwoliło na uzyskanie odzysków mieszczących się w akceptowalnym zakresie 70–120%.

Kolejny element optymalizacji dotyczył doboru rozpuszczalników mających wpływ na efektywność i selektywność procesu ekstrakcji pozostałości pestycydów z próbek topinamburu. Ze względu na analizę związków z różnych grup chemicznych, o różnych strukturach i właściwościach chemicznych, dobór rozpuszczalnika ekstrahującego był zadaniem najtrudniejszym. 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). Zaobserwowano, iż najlepsze efekty uzyskuje się stosując układy o wzrastającej polarności heksan/aceton (8:2, v/v), 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. Efektywność procesu ekstrakcji oceniano poprzez wartości odzysków, tło matrycy oraz obecności interferujących pików na chromatogramach.

Ze względu na substancje koelujące obecne w badanej matrycy, konieczne było przeprowadzenie dodatkowego oczyszczania ekstraktu. Wykonano to stosując technikę adsorpcyjnej chromatografii kolumnowej przy użyciu tradycyjnej szklanej kolumny chromatograficznej z aktywowanym florisilem lub żel krzemionkowym. Jednocześnie przeprowadzono 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 żel krzemionkowym. Najbardziej optymalnym układem eluentów była mieszanina heksan/aceton w objętości 10 ml, a następnie mieszanina 10 ml aceton/toluen.



a – aceton – acetone; ee – eter etylowy – ethyl ether; h – heksan – hexane; t – toluen – toluene

Rys. 1. Schemat przygotowania próbki topinamburu

Fig. 1. Scheme of Jerusalem artichokes sample preparation

Ekspertyment optymalizacji techniki przeprowadzono z wykorzystaniem próbek o masie 2, 5 i 10 g. Oceniono, iż zadawalające parametry na wszystkich etapach prowadzonej analizy uzyskano dla 2 g nawózki.

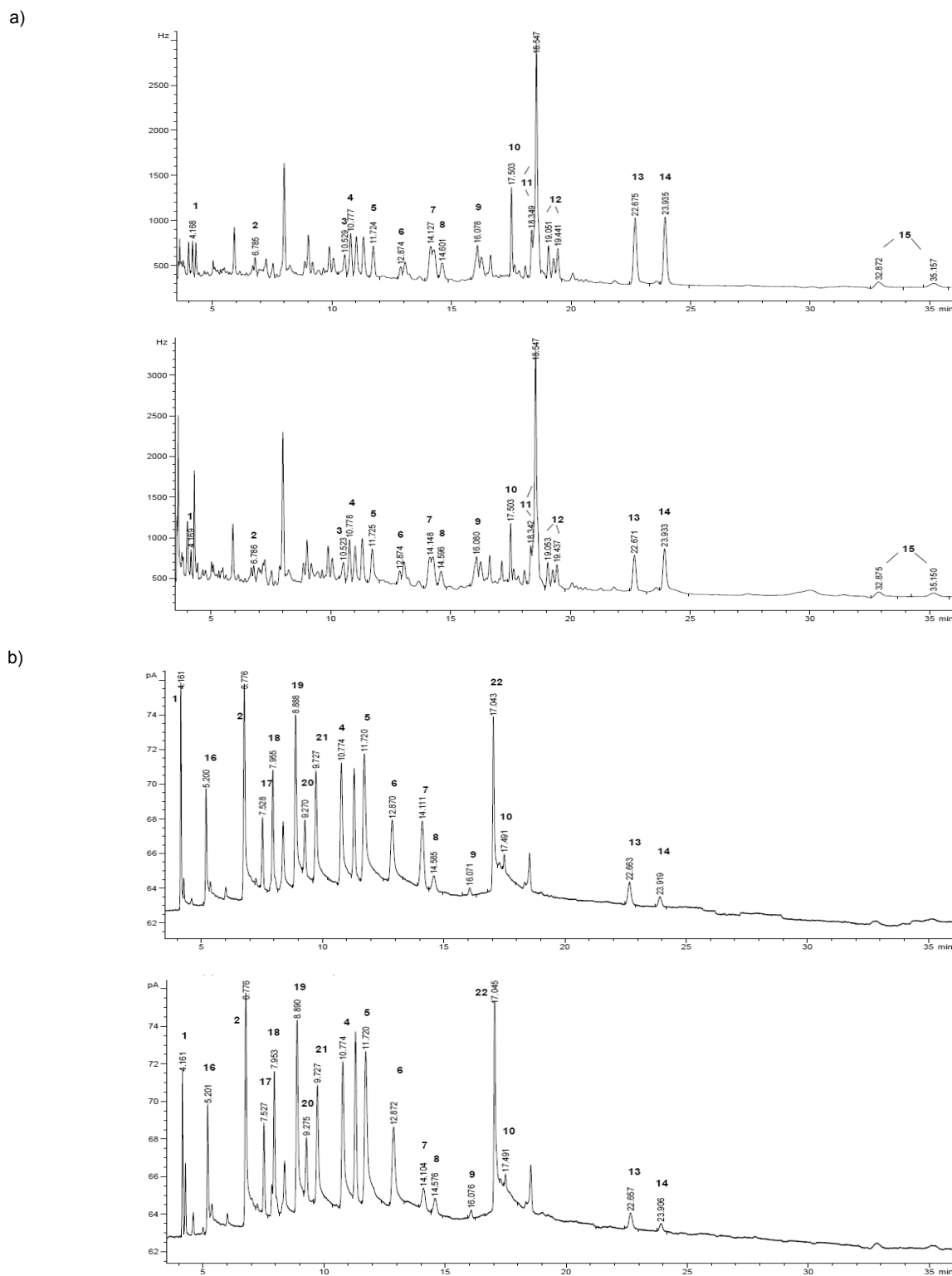
Do oznaczeń wykorzystano technikę chromatografii gazowej w dualnym systemie detekcji: wychwyty elektronów (EC – electron capture) i azotowo-fosforowym (NP – nitrogen-phosphorus). Parametry statystyczne zoptymalizowanej metody wielopozostałościowej MRM (multiresidue metod) sprawdzono pod kątem wymagań stawianych analizie pozostałości ś.o.r. zgodnie z europejskim przewodnikiem SANCO (2011). W analizowanym zakresie stężeń (0,005–5,00 mg/kg) dla poszczególnych związków wykazano satysfakcjonującą liniowość walidowanej metodyki potwierdzoną współczynnikiem korelacji $\geq 0,995$. Granice oznaczalności wynosiły 0,005–0,02 mg/kg. Dla większości związków odzysk mieścił się w granicach 71,8–117,2%, a względne odchylenie standardowe 0,9–19,0% w badanym zakresie stężeń. Trzydzieści dwa związki wykazały akceptowalne odzyski w zakresie 41,2–69,7% (aldryna, alfa-cypermetyryna, bifentryna, cypermetyryna, cyprokonazol, dichlobenil, difenylamina, fenheksamid, fenpropatryna, fenwalerat, fludioksonil, flutriafol, formotion, HCB, heksakonazol, imibenkonazol, kaptan, kwintocen, lambda-cyhalotryna, metakrifos, metkonazol, mewinfos, metry-buzyna, nitrofen, permetyryna, pencykuron, prometryna, teknazen, tiametoksam, zeta-cypermetyryna) oraz 120,6–129,4% (metrydation, pyraklostrobina) charakteryzujące się dobrymi pozostałymi parametrami walidacyjnymi.

Przykładowy chromatogram mieszaniny wzorców i próbki topinamburu wzbogaconej tą mieszaniną (20 s.c. na poziomie 0,1–1,0 mg/kg) przedstawiono na rysunku 2. Łączny czas analizy wynosił 45,17 minut w wyniku, czego uzyskano odpowiednie rozdzielanie i intensywność pików.

Opracowana metoda jest szybka, prosta, tania, skuteczna i bezpieczna zarówno analitykowi, jak i środowisku, ponieważ nie wymaga stosowania dużych ilości toksycznych rozpuszczalników organicznych i pozwala jednocześnie oznaczyć pozostałości pestycydów wywodzących się z różnych grup chemicznych, uzyskując wiarygodne wyniki analiz.

Opisane w literaturze metody oznaczania pozostałości pestycydów w różnorodnych matrycach są czasochłonne, pracochłonne (Sanghi i Kannamkumarath 2004), wymagają stosowania dużych ilości szkodliwych rozpuszczalników (Blasco i wsp. 2004) oraz specjalnych warunków ekstrakcyjnych: ciśnienia i temperatury (Rissato i wsp. 2004), jak i stosowania skomplikowanej i drogiej aparatury (Ferrer i wsp. 2005). Dodatkowo w niektórych metodach wadą może być jej wysoki koszt (Hercegov'a i wsp. 2007).

Metoda została zaadoptowana do badań rutynowych wykonywanych w Laboratorium: w ramach kontroli urzędowej (5 próbek) oraz badań procesów remediacji z wykorzystaniem topinamburu (20 próbek). W próbkach pochodzących z kontroli urzędowej nie stwierdzono pozostałości ś.o.r. powyżej granicy oznaczalności.



Rys. 2. Chromatogram wybranej mieszaniny wzorców oraz próbkę topinamburu wzbogaconej tą mieszaniną wzorców:

a) detektor EC (wychwyty elektronów)

b) detektor NP (azotowo-fosforowy)

1. profam; 2. diazinon; 3. zooksamid; 4. paration etylowy; 5. mekarbam; 6. metydaton; 7. flutriafol; 8. bupirymat; 9. chinoksyfen; 10. metamitron; 11. iprodion; 12. akrynatryna; 13. prochloraz; 14. acetamipryd; 15. dimetomorf; 16. heptenofos; 17. symazyne; 18. pirymikarb; 19. pirymifos metylowy; 20. metalaksyl; 21. pirymifos etylowy; 22. triazofos

Fig. 2. Chromatogram of selected standard mixture and Jerusalem artichokes sample fortified with this standard mixture:

a) for EC detector (electron-capture)

b) for NP detector (nitrogen-phosphorus)

1. propham; 2. diazinon; 3. zoxamide; 4. parathion-ethyl; 5. mecarbam; 6. methidathion; 7. flutriafol; 8. bupirimate; 9. quinoxifen; 10. metamitron; 11. iprodione; 12. acrinathrin; 13. prochloraz; 14. acetamiprid; 15. dimethomorph; 16. heptenophos; 17. simazine; 18. pirimicarb; 19. pirimiphos-methyl; 20. metalaxyl; 21. pirimiphos-ethyl; 22. triazophos

Wnioski / Conclusions

1. Wyniki uzyskane w pracy dowodzą, że zoptymalizowana metoda oznaczania pestycydów w topinamburze spełnia kryteria metody wielopozostałościowej i umożliwia oznaczenie 179 s.c.z. charakteryzujących się zróżnicowaną budową chemiczną i mechanizmem działania w jednym toku analitycznym zgodnie z europejskim przewodnikiem SANCO.
2. W procesie optymalizacji metody analitycznej dowiedziono:
 - a) najbardziej optymalnym rozwiązaniem jest: zastosowanie aktywowanego florisilu jako fazy rozpraszającej, dla próbek o masie 2 g,
 - b) najkorzystniejszym eluentem okazały się mieszaniny rozpuszczalników heksan/aceton oraz eter etylowy/aceton,
 - c) najefektywniejsze oczyszczanie uzyskano na kolumnie chromatograficznej wypełnionej żelom krzemionkowym wykorzystując do elucji mieszaniny heksan/aceton oraz aceton/toluen.
3. Zoptymalizowaną metodę wdrożono do rutynowych badań pozostałości ś.o.r. w próbkach topinamburu.

Literatura / References

- Baohui J., Liqi X., Yanfeng G., Guofang P. 2011. Multi-residue detection of pesticides in juice and fruit wine: A review of extraction and detection methods. *Food Res. Int.* 46 (1): 399–409.
- Barker S.A. 2007. Matrix solid phase dispersion (MSPD). *J. Biochem. Biophys. Methods* 70 (2): 151–162.
- Blasco C., Lino C.M., Picó Y., Pena A., Fontb G., Silveira M.I.N. 2004. Determination of organochlorine pesticide residues in honey from the central zone of Portugal and the Valencian community of Spain. *J. Chromatogr. A* 1049: 155–160.
- Dorea H.S., Sobrinho L.L. 2004. Analysis of pesticide residues in rice using matrix solid-phase dispersion (MSPD). *J. Braz. Chem. Soc.* 15 (5): 690–694.
- Ferrer C., Gomez M.J., Garcia-Reyes J.F., Ferrer I., Thurman E.M., Fernandez-Alba A.R. 2005. Determination of pesticide residues in olives and olive oil by matrix solid-phase dispersion followed by gas chromatography/mass spectrometry and liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1069 (2): 183–194.
- Hercegov'a A., Domotorova M., Matisov'a E. 2007. Sample preparation methods in the analysis of pesticide residues in baby food with subsequent chromatographic determination. *J. Chromatogr. A* 1153: 54–73.
- Łozowicka B., Jankowska M., Kaczyński P. 2012a. Pesticide residues in *Brassica* vegetables and exposure assessment of consumers. *Food Control* 25: 561–575.
- Łozowicka B., Jankowska M., Rutkowska E., Kaczyński P., Hryenko I. 2012b. Comparison of extraction techniques by matrix solid phase dispersion and liquid-liquid for screening 150 pesticides from soil, and determination by gas chromatography. *Pol. J. Environ. Stud.* 21: 973–992.
- Navarro M., Picó Y., Marín R., Mañes J. 2002. Application of matrix solid-phase dispersion to the determination of a new generation of fungicides in fruits and vegetables. *J. Chromatogr. A* 968 (1–2): 201–209.
- Rissato S.R., Galhiane M.S., Knoll F.R.N., Apon B.M. 2004. Supercritical fluid extraction for pesticide multiresidue analysis in honey: Determination by gas chromatography with electron-capture and mass spectrometry detection. *J. Chromatogr. A* 1048: 153–159.
- SANCO/12495/2011. Method validation and quality control procedures for pesticide residues analysis in food and feed, 40 pp.
- Sanghi R., Kannamkumarath S.S. 2004. Comparison of extraction methods by Soxhlet, sonicator and microwave in the screening of pesticide residues from solid matrices. *J. Anal. Chem.* 59 (11): 1032–1036.
- Tang F., Yue Y., Hua R., Cao H. 2006. Matrix solid-phase dispersion microextraction and determination of pesticide residues in medicinal herbs by gas chromatography with a nitrogenphosphorus detector. *J. AOAC Int.* 89: 498–502.