

XÁC ĐỊNH DƯ LƯỢNG CÁC HÓA CHẤT BẢO VỆ THỰC VẬT TRONG NÔNG SẢN CÓ NGUỒN GỐC THỰC VẬT NHẬP KHẨU BẰNG SẮC KÝ LỎNG GHEP HAI LẦN KHỐI PHỔ

Đến tòa soạn 25 - 03 - 2016

Nguyễn Ngọc Hà, Trần Minh Trung

Trung tâm kiểm định và khảo nghiệm thuốc bảo vệ thực vật phía Bắc

Vũ Đình Hoàng, Trần Thị Thúy

Viện Kỹ thuật hóa học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

SUMMARY

DETERMINATION OF PESTICIDE MULTI-RESIDUES IN THE IMPORTED AGRICULTURAL PRODUCTS ORIGIN OF PLANTS BY LIQUID CHROMATOGRAPHY TANDEM MASS SPECTROMETRY

A rapid, simple and accurate method based on QuEChERS extraction and liquid chromatography tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) was developed for determination of pesticide multi-residues in the imported agricultural products origin of plants. Thirty six pesticides were identified and quantified by 6430 triple quadrupole mass spectrometer coupled to an Agilent LC1200 high performance liquid chromatography system. To minimize the matrix effect, the matrix matched calibration technique was used. The method showed good performance in the concentration range from 0.004 to 0,16 mg/kg. The LOQs were lower than 0.01 mg/kg for all pesticides. Spike recoveries were from 70 to 114% and the repeatabilities were lower than 13% RSD. The method has been applied for many types of imported agricultural products origin of plants including orange, tangerine, grape, pomegranate, carrot, apple, cabbage, cherry, mangosteen, cauliflower, tomato and pear.

Từ khóa: *Hóa chất bảo vệ thực vật, sắc ký lỏng, khối phổ, LC-MS/MS*

1. MỞ ĐẦU

Hiện nay, vệ sinh an toàn thực phẩm đang là vấn đề đáng báo động với người dân và các cấp quản lý. Nhiều vụ việc như sử dụng những hóa chất cấm trong nuôi trồng, chế biến nông sản, thực phẩm, sản phẩm kém chất lượng lưu hành trên thị trường đang gây ảnh hưởng trực tiếp tới người tiêu dùng. Các vụ ngộ độc ngày càng gia tăng, trong đó có ngộ độc thuốc bảo vệ thực vật càng làm bùng lên sự lo âu của người tiêu dùng.

Để xây ra tình trạng sử dụng bừa bãi HCBVTV, lượng tồn dư thuốc BVTV trong nông sản cao là lỗi khâu quản lý, ý thức người dân. Tuy nhiên cũng cần kể đến vai trò của phân tích kiểm định chưa đáp ứng dc yêu cầu, nguyên nhân là do chi phí phân tích cao, đầu tư thiết bị phân tích lớn, quá trình phân tích sử dụng nhiều dung môi hữu cơ độc hại, quy trình phân tích phức tạp... Vì vậy, việc phát triển các phương pháp phân tích theo hướng thân thiện với môi trường, chi phí thấp, là cách đơn giản và là phương án cần trú trọng.

Phân tích đa dư lượng HCBVTV thường gặp nhiều khó khăn do các HCBVTV khác nhau có tính chất khá khác nhau như độ phân cực, tính bay hơi, khả năng hòa tan ... Các phương pháp trước đây thường xử lý mẫu bằng chiết lỏng lỏng hoặc phối hợp với chiết pha rắn [1], [2]. Năm 2003, Anastassiades và Lehotay [3], [4] lần đầu tiên giới thiệu phương pháp QuEChERS (viết tắt của Quick – nhanh, Easy – dễ, Cheap – rẻ, Effective – hiệu quả, Rugged - Ổn định, và Safe – An toàn) ứng dụng để phân tích nhanh, đồng thời nhiều nhóm HCBVTV trong rau quả. Phương pháp đã được chấp nhận rộng rãi trên toàn thế giới. Hiện nay, nhiều nghiên cứu mở rộng phạm vi ứng dụng của phương pháp trên các nền mẫu khác. Năm 2014, Nguyen và cộng sự [5] đã thực hiện một số thay đổi nhỏ để ứng dụng phương pháp QuEChERS phân tích HCBVTV trên một số loại nông sản có nguồn gốc thực vật nhập khẩu. Gần đây nhiều tác giả đã công bố các kết quả phân tích trên được liệu và cho kết quả rất khả quan [6].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi khảo sát xây dựng và đánh giá một phương pháp QuEChERS ứng dụng trong xử lý mẫu nông sản có nguồn gốc thực vật để phân tích đồng thời 36 HCBVTV đại diện cho nhiều nhóm HCBVTV bằng sắc ký lỏng ghép hai lần khối phổ (LC-MS/MS) có khả năng phân tích tại nồng độ thấp hơn hoặc bằng 0,01 mg/kg.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Đối tượng nghiên cứu

Đối tượng nghiên cứu là các loại nông sản có nguồn gốc thực vật nhập khẩu của miền Bắc Việt Nam từ Khánh Hòa trở ra.

2.2. Hóa chất và thuốc thử

Các dung môi loại dùng cho sắc ký gồm methanol, acetonitrile, acid formic 98% và các hóa chất $\text{Na}_3\text{Citrate dehydrate}$ ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 1,5 \text{ H}_2\text{O}$), MgSO_4 khan (được hoạt hóa ở nhiệt độ 550°C trong 8 giờ, để nguội, bảo quản trong bình hút ẩm), $\text{Na}_3\text{HCitrate sesquihydrate}$ ($\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), NaCl của Merck. Chất hấp phụ PSA (primary secondary amines) được cung cấp bởi Agilent Technologies.

Các chất chuẩn HCBVTV gồm acephate, aceta miprid, azoxystrobin, azinphos-methyl, benfuracarb, buprofezin, carbendazim, carbaryl, carbofural, carbosulfan, dimethomorph, difenoconazole, ditalimfos, diafenthiuron, isoprocarb, imidacloprid, edifenfos, ethofenprox, fenobucarb, fenpyroxymate, flusilazole, methamidofos, methomyl, metalaxyl, pirimicarb, pirimethanil, phenthoate, pyraclostrobim, propagate, thiodicarb, triadimefon, tebuconazole, tebufenozide, triclofon, thiamethoxam, thiophanate- methyl của hãng Dr. Ehrenstorfer. Dung dịch chuẩn gốc có nồng độ 1000 $\mu\text{g/mL}$ được chuẩn bị trong acetonitril và bảo quản trong bình tối ở nhiệt độ 5°C . Các dung dịch chuẩn trung gian hỗn hợp HCBVTV có nồng độ 0,004; 0,008; 0,04; 0,08; 0,16 $\mu\text{g/mL}$ (riêng azinphos-methyl, phenthoate, edifenphos có nồng độ là 0,005; 0,1; 0,5; 1,0; 2 $\mu\text{g/mL}$ được pha trong dung môi acetonitril.

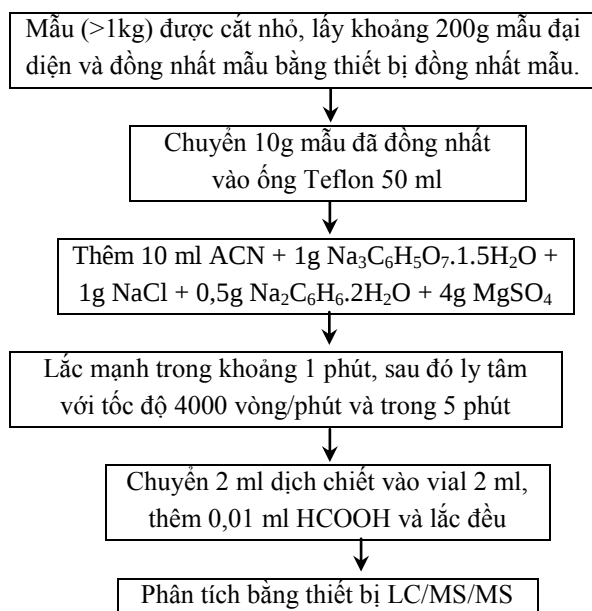
2.3. Thiết bị và dụng cụ

Hệ thống sắc ký lỏng ghép khối phổ đầu dò 3 tứ cực (Agilent 6430 Triple quad LC/MS/MS) bao gồm hệ thống sắc ký lỏng hiệu năng cao LC1200 (thiết bị bơm mẫu tự động - HiP-ALS kèm bộ phận điều chỉnh nhiệt độ - FC/ALS, bơm áp suất cao - Binary SL, bộ phận loại khí - degasser, cột phân tích) và đầu dò khối phổ của Agilent Technologies. Cột sắc ký lỏng Zorbax SB RPC18 (4,6 x 150 mm, 5 μ m). Pha động gồm gradient hai kênh: A (Methanol/nước tỉ lệ 2:8 và 5mM ammonium acetate) và B (methanol/nước tỉ lệ 9: và 5mM ammonium acetate) như sau: chế độ chạy isocratic, tỷ lệ kênh %A: %B=40:60. Tổng thời gian phân tích là 25 phút. Tốc độ dòng giữ cố định 0,6 mL/phút. Sử dụng bộ tiêm mẫu tự động với thể tích tiêm mẫu là 20 μ L. Đối với khối phổ, sử dụng nguồn ion hóa ESI, chế độ ion dương, thế ion hóa là 5000 V. Mỗi HCBVTV lựa chọn một ion phân tử và hai ion sản phẩm, một dùng để định lượng và một dùng để khẳng định.

Các dụng cụ, thiết bị thông thường khác của phòng thí nghiệm bao gồm cân phân tích (XT22A, Precisa), máy xay nghiền mẫu (PAXD-MX-AC400WRA, Panasonic), máy ly tâm lạnh (Rotina 38R, Hettick), máy lắc xoay (IKA), micro pipet và các loại ống ly tâm (50 mL và 15 mL).

2.4. Phương pháp xử lý mẫu

Trên cơ sở phương pháp EN 15662 [7] chúng tôi thực hiện một số thay đổi để phù hợp với nền mẫu nông sản. Quy trình như sau: cân 10 g mẫu vào ống ly tâm dung tích 50 mL, với mẫu có hàm lượng nước thấp như chè, gạo, ngũ cốc thì cần thêm nước vào để hàm lượng nước >75% để trong 2 giờ. Thêm 10 mL acetonitril lắc mạnh bằng máy lắc xoay 30 giây đến khi hỗn hợp đồng nhất. Thêm hỗn hợp muối gồm 1 g NaCl, 1 g $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ và 0,5 g $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vào ống ly tâm.



Hình 1. Sơ đồ xử lý mẫu nông sản cho phân tích LC/MS/MS

Lắc mạnh bằng máy lắc để các muối trộn đều với dịch mẫu. Thêm 4 g MgSO_4 đã hoạt hóa, lắc mạnh bằng tay trong 1 phút. Ly tâm ở 4000 vòng/phút trong 5 phút. Hút 4 mL dịch phía trên cho vào ống ly tâm 15 mL có chứa 1 g MgSO_4 khan, 30 mg PSA. Đậy kín và lắc mạnh

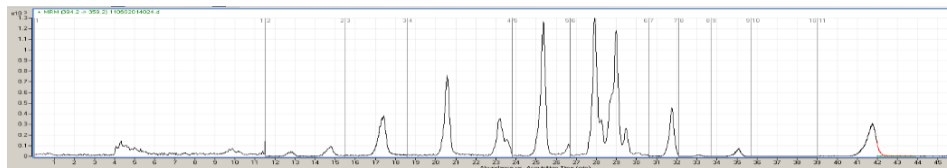
bằng tay trong 30 giây. Ly tâm ở 4000 vòng/phút trong 5 phút. Lấy 2 mL dịch chiết vào lọ mẫu, thêm 0,01 mL HCOOH đầy kín, lắc đều và phân tích bằng LC-MS/MS.

2.5. Đánh giá phương pháp

Nghiên cứu và tối ưu hóa thành phần chất làm sạch PSA và đánh giá ảnh hưởng của nền mẫu. Phương pháp cũng được đánh giá các thông số cơ bản như giới hạn phát hiện, khoảng tuyến tính, độ lặp lại, độ thu hồi.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khảo sát điều kiện LC-MS/MS



Hình 2: Sắc đồ tổng ion của hỗn hợp 36 HCBVTV (160 ng/ml)

Các điều kiện ion phân tử, ion sản phẩm và năng lượng bắn phá tối ưu được xác định bằng cách tiêm hỗn hợp chuẩn HCBVTV có nồng độ 800 ng/mL trực tiếp vào MS và sử dụng phần mềm Mass Hunter để đánh giá. Các kết quả được liệt kê trong bảng 1.

Hình 2 là sắc ký đồ tổng ion của 36 HCBVTV trên nền mẫu dưa chuột. Với 2 mảnh ion sản phẩm, có thể khẳng định chắc chắn sự có mặt của chất phân tích trong mẫu theo đúng yêu cầu của châu Âu tại Quyết định 657/2002/EC [8].

Bảng 1: Các điều kiện MS phân tích 36 HCBVTV bằng LC-MS/MS

TT	HCBVTV	Ion phân tử (M+H)	Ion định lượng (năng lượng, eV)	Thời gian quét (ms)	Frag. (V)
1.	Acephate	184	143	60	70
2.	Acetamiprid	223.1	126.1	60	70
3.	Azoxystrobin	404.1	372.1	40	70
4.	Azinphos-M	318	132.1	40	80
5.	Benfuracarb	411.2	252.1	50	70
6.	Buprofezin	306.2	201.2	100	70
7.	Carbendazim	192.1	160.1	50	70
8.	Carbaryl	202.1	145.1	50	100
9.	Carbofural	222.1	165.2	50	80
10.	Carbosulfan	381.2	160.2	40	70
11.	Dimethomoph	388.1	301.1	40	70
12.	Difenoconazole	406.1	337.1	20	70
13.	Ditalimfos	300.1	148.1	50	80
14.	Diafenthiuron	385.2	329.2	50	70
15.	Isoprocarb	194.1	137.2	40	72
16.	Imidachlorpid	256.1	209.1	60	70
17.	Edifenfos	311	283	20	70
18.	Ethofenprox	394.2	359.2	100	70
19.	Fenobucarb	208.1	95.2	40	25
20.	Fenpyroximate	422.2	366.2	100	70
21.	Flusilazole	316.1	247.2	100	70
22.	Methamidophos	142	125	60	70

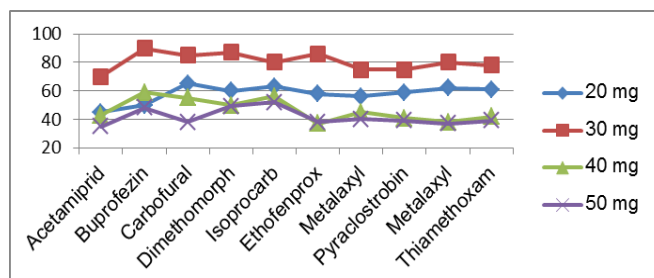
TT	HCBVTV	Ion phân tử (M+H)	Ion định lượng (năng lượng, eV)	Thời gian quét (ms)	Frag. (V)
23.	Methomyl	163.1	106	100	50
24.	Metalaxyl	280.2	221.2	40	70
25.	Pirimicarb	239.1	182.2	40	70
26.	Pirimethanil	200.1	107.2	50	70
27.	Phenthoate	321	135.1	20	80
28.	Pyraclostrobin	388.1	194.2	20	70
29.	Propagite	368.1	231.2	50	70
30.	Thiodicarb	377	113.1	40	70
31.	Triadimefon	294	225.1	40	70
32.	Tebuconazole	308.2	70.1	20	70
33.	Tebufozozide	353.2	131.1	100	70
34.	Triclofon	256.9	109	60	70
35.	Thiamethoxam	292	211.2	100	72
36.	Thiophanate-M	343.1	151.1	50	70

3.2. Khảo sát điều kiện xử lý mẫu bằng phương pháp QuEChERS

3.2.1. Quá trình làm sạch mẫu bằng PSA

Các chất hấp phụ trong hệ chiết phân tán pha rắn (d-SPE) bao gồm MgSO_4 , PSA [3].

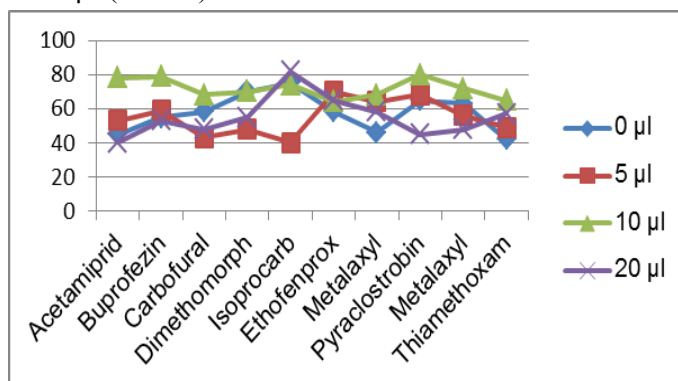
Để khảo sát lượng PSA sử dụng mẫu thêm chuẩn (100 ng/g) được chiết và làm sạch bằng d-SPE có chứa 100 mg MgSO_4 và thay đổi các lượng PSA sử dụng gồm 20, 30, 40, 50, 60 mg (n =2) (Hình 3).



Hình 3: Ảnh hưởng của PSA đến hiệu suất chiết

3.2.2. Ảnh hưởng của axit formic

Để khảo sát lượng axit formic sử dụng mẫu thêm chuẩn (80 ng/g) được chiết và làm sạch bằng d-SPE có chứa 100 mg MgSO_4 , 30 mg PSA và thay đổi các lượng axit formic sử dụng gồm 0; 5 μl ; 10 μl và 20 μl (Hình 4).



Hình 4: Ảnh hưởng của axit formic đến hiệu suất chiết

Các kết quả cho thấy, lượng PSA và axit formic sử dụng có ảnh hưởng đến độ thu hồi của HCBVTV. Lượng PSA và axit formic tối ưu lần lượt là 30 mg và 10 μ l. Kết quả này khá tương đồng với các nghiên cứu trên nền mẫu rau quả của Anatassiades [3].

3.2.3. Đánh giá ảnh hưởng nền (ME – Matrix Effect)

Do quá trình xử lý mẫu không trải qua nhiều bước làm sạch mẫu nên ảnh hưởng nền là một yếu tố cần được lưu ý. Lập đường chuẩn các HCBVTV trong khoảng từ 0,004 đến 0,16 μ g/ml trên nền dung môi và trên dịch chiết mẫu trắng. ME là chênh lệch tỷ lệ hệ số góc của đường chuẩn trên nền mẫu so với trên nền dung môi.

Các kết quả cho thấy, ảnh hưởng nền phụ thuộc vào từng HCBVTV. Trên nền mẫu dưa chuột, 25/36 chất có ảnh hưởng nền trong khoảng $\pm 10\%$; 8/36 chất trong khoảng $\pm 20\%$, hai chất có ảnh hưởng nền lớn nhất là acephate (31,2%), thiophanate-methyl (35,4%) piimicarb (-37,7%). Điều này cho thấy kết quả phân tích bị ảnh hưởng đáng kể của nền mẫu và ảnh hưởng này cần phải được loại bỏ. Đường chuẩn trên nền mẫu do đó được sử dụng trong các nghiên cứu tiếp theo.

3.3. Thẩm định phương pháp đã xây dựng

3.3.1. Giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ)

Để đánh giá LOD và LOQ của phương pháp, chúng tôi tiến hành phân tích các mẫu thêm chuẩn tại các nồng độ 10 μ g/ml (tính trên mẫu). Xác định LOD dựa vào tỷ lệ tín hiệu trên nhiễu (S/N – signal to noise ratio). Các kết quả cho thấy, tất cả các chất có thể định lượng được tại nồng độ 0,01 mg/kg mà không cần thêm bước làm giàu mẫu.

3.3.2. Khoảng tuyến tính

Phân tích dãy chuẩn có nồng độ từ 0,004 đến 0,16 mg/kg cho thấy trong khoảng nồng độ này tín hiệu của các HCBVTV tỷ lệ tuyến tính với nồng độ với hệ số hồi quy tuyến tính $r^2 > 0,99$.

3.3.3. Độ lặp lại và độ thu hồi

Đánh giá độ lặp lại và độ thu hồi thông qua phân tích các mẫu thêm chuẩn ở 3 mức nồng độ 0,008; 0,04 μ g/ml và 0,16 μ g/ml. Các kết quả hệ số biến thiên (CV%) và độ thu hồi (R%) được trình bày ở bảng 2.

Các kết quả trên cho thấy CV% và R% dao động tùy từng HCBVTV tuy nhiên đều có CV% dưới 15% và R% trong khoảng 70% đến 110%. Điều này khẳng định phương pháp có độ lặp lại và độ thu hồi tốt, đáp ứng yêu cầu của EN15662 và Châu Âu [9].

Bảng 2: Kết quả đánh giá độ lặp lại và độ thu hồi

TT	HCBVTV	Mức 0,008 μ g/ml		Mức 0,04 μ g/ml		Mức 0,16 μ g/ml		Chung	
		CV%	R%	CV%	R%	CV%	R%	CV% _(pool)	R%
1.	Acephate	12	93	5,9	93,4	8,2	93,	8,7	93,2
2.	Acetamiprid	10,2	85	7,7	95,6	7,9	113	8,6	97,9
3.	Azoxystrobin	8,6	92	5,1	96,4	9,6	114	7,8	100,8
4.	Azinphos-M	9,2	83	6,8	90,2	4,6	100	6,9	91,1
5.	Benfuracarb	8,8	85	9,7	91,2	11	92	9,8	89,4
6.	Buprofezin	7,1	88	9,2	93,6	7,6	101	8	88,5
7.	Carbendazim	7,3	90	5,5	92,2	7,7	99,2	6,8	91,1
8.	Carbaryl	10	80	5,9	104	9	97,6	8,3	92,3

TT	HCBVTV	Mức 0,008µg/ml		Mức 0,04 µg/ml		Mức 0,16 µg/ml		Chung	
		CV%	R%	CV%	R%	CV%	R%	CV% _(pool)	R%
9.	Carbofural	9,8	78	6,3	103	6,7	108	7,6	97,3
10.	Carbosulfan	6,5	79	7,4	99,2	7,2	90,6	7,1	90,1
11.	Dimethomoph	6,7	85,2	6,5	95,2	7,3	103	6,8	94,5
12.	Difenoconazole	4,4	86,6	9,5	95,9	6,5	99,2	7,8	93,9
13.	Ditalimfos	9,4	75	10,3	98,9	7,8	97,6	9,2	90,5
14.	Diafenthion	4,6	76,4	15	97,4	12,6	108	10,7	93,9
15.	Isoprocarb	9,7	83	9,7	90,8	5,5	90,6	8	88,1
16.	Imidachlorprid	8	85	6,8	89,5	12	97	10,9	90,5
17.	Edifenfos	7,3	80	8,1	94,3	9,5	94,2	8,3	89,5
18.	Ethofenprox	7,3	80	8,1	94,3	9,5	94,2	8,3	89,5
19.	Fenobucarb	5,8	76	6,3	96	6,9	98	6,3	90
20.	Fenpyroximate	9,1	77	4,7	92,8	5,7	107	6,5	92,3
21.	Flusilazole	9,6	78,6	2,4	90	7,7	89,9	6,6	86,1
22.	Methamidophos	4,6	70	4,6	94,6	6,8	93	5,4	85,9
23.	Methomyl	14	73	10,3	101	10,2	111	11,5	95
24.	Metalaxyl	7,5	74,6	9,1	98,3	8	92,2	8,2	88,4
25.	Pyrimicarb	7,7	78,5	6,5	88,6	7,8	96,8	7,4	88
26.	Pyrimethanil	7,2	79,5	6,8	98,2	7,9	102,3	7,2	93,3
27.	Phenthoate	7,3	72	5,5	99	8	103	7	73,4
28.	Pyraclostrobin	9,1	73	5,9	100,3	10	108	8,3	93,8
29.	Propagite	9,4	75	6,3	102	8,6	106	8,1	94,3
30.	Thiodicarb	8,3	80	7,4	103	8,8	93,3	8,2	92,1
31.	Triadimefon	5,8	79	6,8	99,2	7,6	113	6,7	97,1
32.	Tebuconazole	5,7	78	6,7	96,5	7,3	114	6,6	91,2
33.	Tebufenozide	7,6	77	7,3	94,2	6,9	100	7,3	90,4
34.	Triclofon	11	74,1	7,4	86	10,2	92	9,5	84
35.	Thiamethoxam	10,5	73,8	7,3	81	9	83,9	8,9	79,6
36.	Thiophanate-M	10,3	75	8,9	89	8,5	91,2	9,2	85,1

Bảng 3: Kết quả phân tích mẫu thực tế

TT	Mô tả mẫu	Kết quả (HCBVTV phát hiện và nồng độ - mg/kg)
1.	Cam	Carbendazim (0,7); Thiophanate-M (3,67); Propagite (8,43)
2.	Quýt	Propagite (27,73); Acetamiprid(0,9); Dimethomorph (1,3)
3.	Nho	Difenoconazole (0,15); Imidacloprid (0,67)
4.	Khoai tây	Tebuconazole (1,2); Pyrimethanil (0,26)
5.	Mận	Carbendazim (0,5); Azoxystrobin (0,96)
6.	Lựu	Imidacloprid (0,46)
7.	Cà rốt	Carbendazim (2,98)
8.	Táo	Propagite(1,42); Imidacloprid (0,68)
9.	Cải thảo	Tebufenozide (0,45)
10.	Anh đào	Carbendazim (0,1); Pyraclostrobin (0,2)
11.	Măng cụt	-
12.	Hồng	Acephate(0,2)
13.	Súp lơ	-
14.	Bắp cải	-
15.	Cà chua	-
16.	Lê	Difenoconazole(0,8); Edifenfos(0,3)

3.4. Ứng dụng phân tích HCBVTV trong TPCN có nguồn gốc thảo dược

Chúng tôi đã ứng dụng phương pháp để phân tích HCBVTV trong các loại nông sản có nguồn gốc thực vật với 16 loại mẫu khác nhau như bắp cải, súp lơ, cải thảo, nho, lê, táo, đào. Kết quả các mẫu phát hiện HCBVTV được trình bày trong bảng 3.

Các kết quả cho thấy phương pháp có thể ứng dụng trên nhiều loại nền mẫu khác nhau. Tồn dư HCBVTV trong nông sản nguồn gốc thực vật khá lớn.

4. KẾT LUẬN

Đã xây dựng phương pháp phân tích dư lượng các HCBVTV trong nông sản có độ nhạy cao với LOQ < 0,01mg/kg, độ thu hồi dao động từ 70-110% và độ chính xác cao ngay ở hàm lượng thấp. Đã ứng dụng thành công phương pháp để xác định nhanh và đồng thời 36 HCBVTV trong 16 loại nông sản khác nhau.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] AOAC International, (1985) “AOAC Official Method 985.22 Organochlorine and Organophosphorus Pesticide Residues - Gas Chromatographic Method.” AOAC Official method.
- [2] AOAC International, (1998) “AOAC Official Method 998.01 Synthetic Pyrethroids in Agricultural Products - Multiresidue Gas Chromatographic Method.” AOAC Official method.
- [3] M. Anastassiades, S. J. Lehotay, D. Stajnbaher, and F. J. Schenck, (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*, vol. 86, no. 2, pp. 412–431.
- [4] S. J. Lehotay, A. Kok, M. Hiemstra, and P. Bodegraven, (2005) “Validation of a fast and easy method for the determination of residues from 229 pesticides in fruits and vegetables using gas and liquid chromatography and mass spectrometric detection,” *Journal of AOAC International*, vol. 88, no. 2, pp. 595–614.
- [5] T. D. Nguyen, K. J. Lee, M. H. Lee, and G. H. Lee, (2010) “A multiresidue method for the determination 234 pesticides in Korean herbs using gas chromatography mass spectrometry,” *Microchemical Journal*, vol. 95, no. 1, pp. 43–49.
- [6] Ł. Rajski, A. Lozano, N. Belmonte-Valles, A. Uclés, S. Uclés, M. Mezcuca, and A. R. Fernandez-Alba, (2013) “Comparison of three multiresidue methods to analyse pesticides in green tea with liquid and gas chromatography/tandem mass spectrometry,” *Analyst*, vol. 138, no. 3, pp. 921–931.
- [7] AOAC 2007.01, “AOAC Official Method 2007.01 Pesticide Residues in Foods by Acetonitrile Extraction and Partitioning with Magnesium Sulfate.” AOAC Official method, (2007).
- [8] European Commission, “2002/657/EC: Commission Decision of 12 August 2002 implementing Council Directive 96/23/EC concerning the performance of analytical methods and the interpretation of results”, (2002).