

Sularda pestisitlerin LC-MS/MS ile belirlenmesi

Determination of pesticides in water by LC-MS/MS

Zehra BALOĞLU¹, Edibe Nurzen BOZKURT¹, Arzu BİNİCİ¹

ÖZET

Amaç: Bu çalışmada ekstraksiyon işlemi yapılmaksızın sıvı kromatografisi-üçlü quadropole kütle spektrometresi (LC-MS/MS) cihazına doğrudan enjeksiyon ile içme-kullanma suyu, içme suyu, doğal kaynak suyu ve doğal mineralli sularda pestisitlerin kantitatif tayini için hızlı, güvenilir, etkili ve kolay bir metot geliştirilmesi amaçlandı.

Yöntem: İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik ve Doğal Mineralli Sular Hakkında Yönetmelik kapsamında yer alan sulardan, 15 adet içme-kullanma suyu, beş adet içme suyu, 15 adet kaynak suyu ve 15 adet doğal mineralli su kullanarak ekstraksiyon işlemi yapılmaksızın LC-MS/MS cihazına doğrudan enjeksiyon ile 30 pestisitinin analizi gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar istatistiksel olarak değerlendirildi.

Bulgular: Pestisit analizlerinde zaman, kimyasal ve sarf malzeme masraflarının azaltılması açısından mümkün olan en çok sayıda analiti bir arada analiz etmek oldukça önemlidir. Çalışmamızda, geliştirilen metodun performansını göstermek amacıyla doğruluk, tespit ve tayin limiti, doğruluk, tekrarlanabilirlik, tekrarüretilebilirlik ve geri kazanım parametreleri hesaplandı. Geliştirilen metot sayesinde 0,020 µg/L - 0,1 µg/L aralığında tayin limiti ile pestisitlerin eş zamanlı analizi gerçekleştirildi.

ABSTRACT

Objective: In this study, it has been aimed to develop a fast, reliable, efficient and easy method in order to determine quantitative pesticides in tap water, drinking water, natural spring water and natural mineral waters without any extraction but with direct injection into triple liquid chromatography and quadrupole mass spectrometer (LC-MS/MS) instrumentation.

Methods: 15 samples of drinking-using water (tap water), five samples of drinking water, 15 samples of spring water and 15 samples of natural mineral waters, which are all in the scope of Regulation Concerning Water Intended for Human Consumption and Regulation on Natural Mineral Waters, have been analyzed for 30 pesticides by directly injecting into LC-MS/MS instrumentation without any extraction process. Results have been assessed statistically.

Results: In pesticide analysis, it is quite important to analyze as much analytes as possible in one method in order to save time and reduce cost of chemicals and consumables. In the study, linearity, quantitation and detection limits, validity, repeatability, reproducibility and recovery parameters of the developed method have been calculated in order to reflect its performance. Through the method developed, synchronous analysis of pesticides have been performed with a 0.020 µg/L - 0.1 µg/L detection limit.

¹Türkiye Halk Sağlığı Kurumu Tüketici Güvenliği Başkan Yardımcılığı Halk Sağlığı Laboratuvarları Daire Başkanlığı, ANKARA

İletişim / Corresponding Author : Zehra BALOĞLU

Türkiye Halk Sağlığı Kurumu Tüketici Güvenliği Başkan Yardımcılığı Halk Sağlığı Laboratuvarları Daire Başkanlığı, Ankara - Türkiye

Tel : +90 312 565 54 77 E-posta / E-mail : zehra.baloglu@saglik.gov.tr

DOI ID : 10.5505/TurkHijyen.2017.09798

Baloğlu Z, Bozkurt EN, Binici A. Sularda pestisitlerin LC-MS/MS ile belirlenmesi. Turk Hij Den Biyol Derg, 2017; 74(EK-1): 41-48

Sonuç: İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelikte içme-kullanma suyu, içme suyu ve doğal kaynak suyunda maksimum kalıntı limitleri; pestisitler için 0,10 µg/L, toplam pestisitler için 0,50 µg/L, aldrin, dieldrin, heptaklor ve heptaklor epoksit için 0,030 µg/L olarak belirtilmiştir. Doğal Mineralli Sular Hakkında Yönetmelik'te ise pestisitlerin maksimum kabul edilebilir limiti 0,10 µg/L'dir. Çalışmamızda, sularda ön işlem yapılmaksızın ESI(+) (elektrosprey iyonizasyon pozitif) modunda LC-MS/MS cihazına doğrudan enjeksiyon ile pestisitlerin tayini için hızlı, güvenilir, etkili ve kolay bir metot geliştirildi. Analiz edilen 30 pestisit için metodun tayin limiti 0,020 µg/L ile 0,1 µg/L arasında olup, geliştirilen metot içme-kullanma suyu, içme suyu, doğal kaynak suyu ve doğal mineralli sularda pestisitlerin tayini için ilgili yönetmeliklerde belirtilen limitleri karşılamaktadır.

Anahtar Kelimeler: pestisit, LC-MS/MS, su, metot

Conclusion: The Regulation Concerning Water Intended for Human Consumption is the given maximum residue limits in drinking-using water, drinking water and natural spring waters are; 0.10 µg/L for pesticides, 0.50 µg/L for total pesticides and 0.030 µg/L for aldrin, dieldrin, heptachlor and heptachlor epoxide. Maximum acceptability limit for pesticides in the Regulation on Natural Mineral Waters is defined as 0.10 µg/L. A fast, reliable, efficient and easy method has been developed in this study to determine pesticides in waters without any extraction but with direct injection into LC-MS/MS instrumentation in ESI(+) (electrospray ionization positive) mode. Detection limit of the method to analyze for 30 pesticides is 0.020 µg/L - 0.1 µg/L. The method developed meets the limits of the current regulations in force regarding pesticide determination in drinking-using water, drinking water, natural spring water and natural mineral waters.

Key Words: pesticide, LC-MS/MS, water, method

GİRİŞ

Su kirliliğinin birçok kaynağı vardır. Bunlar endüstri, atık suyun direkt deşarjı, yeraltı depolama tanklarının ve katı atık depolama sahalarındaki sızıntılardır. Diğer bir kaynak havadan suya taşınan kirleticilerdir. Bu tür kirleticilerin etken maddelerinin değişken ve mevsimsel olması nedeniyle kontrol edilmesi zordur. Bu çok farklı kirletici kaynaklarını gübreler, herbisitler ve pestisitlerin tarım arazilerinde kullanımı da kapsamaktadır (1).

Pestisitlerin çevredeki sirkülasyonu çok yönlü ve karmaşık bir yapıya sahiptir. Taşınım mekanizmalarında atmosfer, toprak ve su en önemli üç etkindir ve bu durum pestisitlerin için önemli bir kirletici olduğunun sebebidir (2).

Uluslararası Çevre Koruma Ajansı (EPA) pestisitleri zirai ürünlere, insanlara veya diğer canlılara zarar verebilecek böcek, haşere, kemirgen, yabani ot,

mantar, bakteri, virüs vb. canlıların olumsuz etkilerini engellemek, hafifletmek, yok etmek ya da kontrol altında tutabilmek için kullanılan her türlü madde veya madde karışımı olarak tanımlamaktadır (3).

Pestisitlerin çevrede uzun süre aktif kalmaları, biyolojik birikme eğilimleri ve hedef olmayan türlere olan etkileri sağlık ve ekosistem açısından büyük tehlike oluşturmaktadır. Bu yüzden pestisitlerin gıda, su ve çevrede izlenmeleri; sağlığın korunması, çevresel değerlendirme ve kirlilik kontrolü için gereklidir (4).

Sularda pestisit kirliliği, topraktan sızma ve tarım arazilerinden taşınma ile yeraltı sularında ve yüzeysel su kaynaklarında oluşmaktadır. Kimyasal olarak stabil olan ve güçlü lipofilik özelliklere sahip olan pestisitler, getirilen yasaklamalarla kullanım miktarlarında önemli düşüşler görülmesine rağmen, sularda çevre kirliliği yönünden önemini korumaktadır (5).

Yüzeysel sularında pestisit kontaminasyonu, yağmur ve sulama sularının karasal yüzeyi ve toprağın alt katmanlarını yıkayarak yüzeysel sularına karışması, atmosferdeki pestisit partiküllerinin gravitasyon ve/veya yağmur ile birlikte yüzeysel sularına inmesi ve sulcul ortamda istenmeyen bazı bitki türlerini bertaraf etmek amacı ile doğrudan suya uygulama şeklinde gerçekleşir. Yeraltı sularına karışma ise, toprak yüzeyindeki pestisit, yağmur ya da sulama sularının etkisi ile dikey olarak aşağıya hareketi sonucu gerçekleşebilir. Bu tip kirlenmenin gerçekleşmesi, pestisit moleküler (ya da iyonik) yapısına, suda çözünürliğine, toprağın ve alt katmanların bileşimine, humik maddeler ve kil yapılarına adsorbe olmuş pestisit katı-sulu faz partiyonuna ve pestisit o ortamdaki kararlılığına bağlıdır. Organik pestisitler, organik maddesi (humik ve fulvik maddeler) yüksek olan topraklara daha fazla tutunurlar. Bu nedenle, organik maddesi az olan bir toprağa, suda çözünürlüğü göreceli olarak fazla olan pestisitler bulaşırsa, dikey hareketle yeraltı suyuna ulaşarak kirlitebilirler (6).

Çevresel örneklerde, organik kirleticilerin kalıntı seviyesinde tanımlanması için birçok analitik teknik geliştirilmiştir. Bu bileşikler gaz kromatografisi (GC) ya da yüksek basınçlı sıvı kromatografisinin (HPLC) içinde bulunduğu çeşitli ölçüm sistemleri ile belirlenebilir. Polar, uçucu olmayan, termal olarak stabil olmayan ve yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerin gaz kromatografisinde analizleri uygun olmadığından, pestisitlerin analizlerinde yüksek basınçlı sıvı kromatografisinin kullanımı yüksek hassasiyet ve seçicilikleri nedeniyle öne çıkmaktadır (7-9).

Son yıllarda, LC-MS ve LC-MS/MS hem uygulama hem de teknoloji gelişimi bakımından etkileyici bir ilerleme kaydetmiştir. Son dönemde alternatif uygulamalarda yüksek basınçta çalışan enstrümental cihazlar, yüksek doğrusal hızda mobil faz ve 1,7 µm gözenek çaplı sabit fazlar kullanılarak verimlilik ve analiz süresinin kısalmasını sağlamıştır (10-12).

Katkı maddeleri ve tampon çözeltiler, LC mobil fazında tekrarlanabilirliği, kararlılığı ve hassasiyeti

iyileştirmek için kullanılmaktadır. Fosfat ve borat gibi uçucu olmayan tamponlar iyon kaynağının hızlı kirlenmesine ve sinyal gürültüsünün artmasına neden olmaktadır. Bu durum kararlılık ve hassasiyetin azalması sonucunu ortaya çıkarmaktadır (11,13-15).

GEREÇ ve YÖNTEM

Gereç

Bu çalışmada, İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik ve Doğal Mineralli Sular Hakkında Yönetmelik kapsamında yer alan sulardan, 15 adet içme-kullanma suyu, beş adet içme suyu, 15 adet kaynak suyu ve 15 adet doğal mineralli su kullanıldı.

Kimyasallar ve Standart Maddeler

Çalışmada kullanılan Aldicarb Sulfone, Aldicarb Sulfoxide, Bromacil, Carbaryl, Carbofuran, Carboxin, Dimethomorph, Diuron, Ethofumate, Ethoxysulfuron, Fluquinconazole, Flutriafol, Linuron, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Metobromuron, Nuarimol, Oxamyl, Paclobutrazole, Pirimicarb, Propamocarb, Propoxur, Thioclopid, Thiodicarb, Thiophanate, Thiophanate Methyl, Triasulfuron, Vamidothion, Zomaxide standartlarının her biri Dr. Ehrenstorfer'den (Referans Kimya Lab. Cih. Ltd. Şti.) temin edildi. Pestisitlerin ana stok çözeltileri -18 °C'de, ara stoklar ve çalışma solüsyonları ise +4 °C'de muhafaza edildi. Kullanılan asetonitril ve metanol solventleri ile amonyum asetat kimyasalı Merk'ten temin edildi.

Yöntem

Sular çalkalanarak homojenize hale getirilip, ön işlem yapılmaksızın 0,2 µm'lik PTFE (politetrafloroetilen) filtreden süzülde. Vial şişesine alındıktan sonra LC-MS/MS cihazına enjekte edildi. Kromatografik çalışma şartları aşağıda belirtildi. Mobil fazın zamana karşı değişimi Tablo 1'de gösterildi.

Kromatografik Çalışma Şartları

LC-MS/MS ; Waters Premier XE, Kolon; ACQUITY UPLC BEH C18 2,1x100mm, 1,7 µm, Akış hızı; 0,45 mL/dk, Enjeksiyon hacmi; 10 µL, Kolon Sıcaklığı;

Tablo 1. Gradyen

	Zaman(dk)	Akış(mL/dk)	%A	%B	Kurve
1	-	0,45	100	0	6
2	0,5	0,45	100	0	6
3	7,5	0,45	0	100	6
4	8,5	0,45	0	100	6
5	8,6	0,45	100	0	6
6	11	0,45	100	0	6

40 °C, Run Time; 11 dk, Mobil Faz; A: 2 mM NH₄Ac Su:Metanol (95:5) (v/v) karışımı, B: 2 mM NH₄Ac Su:Metanol (5:95) (v/v) karışımı, İyonizasyon Modu; ESI(+), Des. Gaz Sıcaklığı ve Akışı; 400 °C ve 900 L/saat, Source Sıcaklığı; 130 °C, Kapiler; 3 kV.

Validasyon Çalışmaları

Metodun performansını belirlemek için, doğrusalık, tespit limiti (LOD) ve tayin limiti (LOQ), tekrarlanabilirlik ve tekrarüretilebilirlik, geri kazanım ve doğruluk parametreleri incelendi ve istatistiksel değerlendirmeleri yapıldı.

Doğrusallık çalışmaları için analiz edilen pestisitlerden asetonitril içerisinde karışım çözelti hazırlandı ve standart madde olarak kullanıldı. Stok standart karışım 1 ppm konsantrasyondadır. Stok solüsyondan 100 ppb ve 250 ppb ara solüsyonlar elde edildi. Kalibrasyon standartlarının hazırlanması için 2- 5- 10- 15- 20 ppb konsantrasyonlarında metanolde çalışma solüsyonları yapıldı. Kalibrasyon standart konsantrasyonları 0-20-50-100-150-200 ppt olarak matrisde hazırlandı.

Tespit Limiti (LOD) ve Tayin Limiti (LOQ): Pestisitlerin tespit ve tayin limitlerini belirlemek için 50 ppt konsantrasyonda matrisde hazırlanan standart karışım çözeltisi 10 defa cihaza enjekte edildi ve bulunan değerlerin standart sapması hesaplandı. Tespit limiti (LOD) standart sapma 3 ile çarpılarak, tayin limiti (LOQ) ise standart sapma 10 ile çarpılarak belirlendi. Seyreltme faktörü

olmadığından cihazın tayin limiti metodun tayin limiti olarak belirtildi.

Tekrarlanabilirlik ve Tekrarüretilebilirlik: Kesinlik değerinin hesaplanması için tekrarlanabilirlik ve tekrarüretilebilirlik çalışmaları yapıldı. Tekrarlanabilirlik çalışmalarında iki analist tarafından aynı laboratuvarında, aynı cihazla ve aynı gün altı bağımsız çalışma yapılarak, analiz sonuçlarının birbirlerine olan yakınlığı değerlendirildi. Tekrarüretilebilirlik çalışmaları için iki analist tarafından düşük (50 ppt), orta (100 ppt) ve yüksek (200 ppt) olmak üzere 3 farklı konsantrasyonda aynı laboratuvarında, aynı cihazla ve farklı günlerde altı bağımsız çalışma yapılarak rastgele hata hesaplandı. Yapılan çalışmalarla elde edilen ortak bağıl standart sapma (RSD) Tablo 4'de belirtildi.

Ölçülen değer ile gerçek değer yakınlığını gösteren doğruluk parametresi, geri kazanım çalışmaları ile ortaya kondu. Geri Kazanım; Bu çalışmada geri kazanımı belirlemek için kör su örneğine 50 ppt, 100 ppt ve 200 ppt olacak şekilde analiz edilen pestisit karışım standardı spike edildi. Yapılan analiz sonuçlarının geri kazanım değerlerinin ortalaması alınarak metodun geri kazanımı olarak hesaplandı. Metodun geri kazanım değerleri analiz edilen her bir pestisit için Tablo 3'de belirtildi.

BULGULAR

Ekstraksiyon işlemi yapılmaksızın LC-MS/MS cihazına doğrudan enjeksiyon ile Tablo 2'de belirtilen

Tablo 2. LC-MS/MS Cihazında Analiz Edilen Pestisitler

	Pestisit	Parent Ion	CV (V)	Product Ion (1)	CE (eV)	Product Ion (2)	CE (eV)	Alınma Zamanı (dk)
1	Aldicarb Sulfone	223	25	148	10	86	14	2,04
2	Aldicarb Sulfoxide	207	16	89	14	132	10	1,91
3	Bromacil	261	16	204,9	14	187,9	28	4,58
4	Carbaryl	202	22	145	22	117	28	4,86
5	Carbofuran	222,1	28	165,1	16	123	16	4,63
6	Carboxin	236	28	143	16	87	22	4,79
7	Dimethomorph	388,1	35	300,9	20	165	30	6,03
8	Diuron	233	28	72,1	18	46,3	14	5,37
9	Ethofumasate	287,1	30	121,1	15	259,1	10	5,75
10	Ethoxysulfuron	398,9	26	261	16	218	24	5,99
11	Fluquinconazole	376	40	348,8	18	306,9	30	6,17
12	Flutriafol	302,1	26	70,2	18	123,1	29	5,24
13	Linuron	249,1	25	160,1	18	181,1	16	5,75
14	Methidathion	303	12	85,1	20	145	10	5,45
15	Methiocarb	226	22	121	22	169	10	5,83
16	Methomyl	163	20	88	10	106	10	2,34
17	Metobromuron	259,1	25	170	20	148,1	15	5,14
18	Nuarimol	315	40	81,1	28	252	22	5,80
19	Oxamyl	237	15	72	10	90	10	2,13
20	Paclobutrazole	294,1	30	125,1	38	70,2	20	5,95
21	Pirimicarb	239,1	28	72	18	182,1	15	3,55
22	Propamocarb	189,1	25	102	17	144	12	1,82
23	Propoxur	210	15	111	16	168	10	4,58
24	Thiacloprid	253	35	126	20	90,1	40	3,76
25	Thiodicarb	355	20	87,9	16	107,9	16	5,01
26	Thiophanate	371	22	151	22	93,1	50	5,37
27	Thiophanate methyl	343	22	151	22	93	46	4,58
28	Triasulfuron	402	25	167,1	17	141	20	4,54
29	Vamidothion	288	22	146	10	118	28	3,38
30	Zomaxide	336	32	187,1	25	159	38	6,67

Tablo 3. LC-MS/MS Cihazında Analiz Edilen Pestisitlerin Metot Performans Değerleri

	Pestisit	Tayin Limiti (µg/L)	Geri Alma (%)	RSD	Doğrusallık (R2)
1	Aldicarb Sulfone	0,040	94,6	0,037	0,997
2	Aldicarb Sulfoxide	0,040	99,2	0,023	0,998
3	Bromacil	0,040	101,0	0,045	0,996
4	Carbaryl	0,020	101,1	0,022	0,994
5	Carbofuran	0,030	101,3	0,033	0,997
6	Carboxin	0,030	87,50	0,076	0,910
7	Dimethomorph	0,040	85,8	0,065	0,998
8	Diuron	0,080	102,5	0,072	0,994
9	Ethofumasate	0,040	92,0	0,054	0,996
10	Ethoxysulfuron	0,040	97,6	0,048	0,997
11	Fluquinconazole	0,100	84,6	0,102	0,998
12	Flutriafol	0,080	109,2	0,084	0,999
13	Linuron	0,050	99,5	0,070	0,995
14	Methidathion	0,020	89,4	0,049	0,998
15	Methiocarb	0,080	97,9	0,026	0,999
16	Methomyl	0,030	95,6	0,030	0,997
17	Metobromuron	0,050	97,0	0,036	0,997
18	Nuarimol	0,100	91,9	0,048	0,998
19	Oxamyl	0,030	98,8	0,026	0,998
20	Paclobutrazole	0,020	92,9	0,050	0,998
21	Pirimicarb	0,040	99,4	0,033	0,996
22	Propamocarb	0,030	96,3	0,034	0,996
23	Propoxur	0,035	96,8	0,033	0,987
24	Thiacloprid	0,020	98,7	0,038	0,998
25	Thiodicarb	0,040	97,3	0,032	0,994
26	Thiophanate	0,100	94,8	0,056	0,994
27	Thiophanate methyl	0,020	95,8	0,041	0,998
28	Triasulfuron	0,100	106,4	0,091	0,998
29	Vamidotion	0,020	94,7	0,039	0,998
30	Zomaxide	0,050	97,10	0,091	0,993

pestisitlerin analizine yönelik geliştirilen metot için kütle dedektörü hakkında bilgiler belirtildi. Tablo 3'de validasyon çalışmalarında analiz edilen metot performans kriterlerine ait sonuçlar verildi.

TARTIŞMA

Mezcu ve ark. (12) yaptıkları çalışmada; UPLC-MS/MS (ultra performanslı sıvı kromatografisi- kütle spektrometresi) yöntemiyle yeraltı sularında öncül pestisitlerin tayini gerçekleştirildi. Analiz edilen dokuz molekülün birbirinden ayrılması için geçen

süre, toplam alıkonma süresi altı dakika olmakla beraber dört dakikadan daha azdır ve metodun tayin limiti 0,11- 7,8 ng/L olarak belirlendi.

Çalışmamızda uygulanan metotta pestisitlerde geri kazanım oranları %84,6 ile %109,2 kesinlik değerleri %2,2 ile %10,5 arasında bulundu. Raporlama limitleri İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik ve Doğal Mineralli Sular Hakkında Yönetmelikte istenen kalıntı limitleri değerlerini karşılamaktadır.

KAYNAKLAR

1. Calhoun Y. Water Pollution. Chelsea House Publisher, 2005.
2. Anonymous. The Future Role of Pesticides in US Agriculture. National Academy of Sciences, National Academy Press, Washington, D.C., 2000.
3. Kaptanoğlu H, Bayram E. Pestisit kalıntılarının analizinde analitik cihazların kullanımı. Gıda Tek Derg, 2013; 62-5.
4. Erdem Ö. Ankara Ayaş ilçesindeki içme ve sulama sularında organoklorlu pestisitlerin kromatografik tayini. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2010.
5. Öztürk E. Organoklorlu pestisitlerin kıyı bölgesindeki ıslak-kuru çökelmeleri. Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2012.
6. Erbatur NG, Erbatur O. Doğu Akdeniz bölgesinde pestisit kirliliğinin araştırılması. TÜBİTAK-YDABCAĞ Projesi; KTÇAG 134, 1995.
7. Baltussen E, Snijders H, Janssen H-G, Sandra S, Cramers AC. Determination of phenylurea herbicides in water samples using on-line sorptive preconcentration and high-performance liquid chromatography with UV or electrospray mass spectrometry detection. Journal of Chromatography A, 1998; 802: 285-95.
8. Ferrer I, Barceló D. LC-MS methods for trace determination of pesticides in environmental samples. Anal Magazine, 1998;26: M 118-M 122.
9. Thurman EM, Ferrer I, Barceló D. Crossing between atmospheric pressure chemical ionization and electrospray ionization interfaces for HPLC/MS analysis of pesticides. Anal Chim, 2001; 73:5441-449.
10. Kmellar B, Pareja L, Ferrer C, Fodor P, Fernandez-Alba AR. Study of the effects of operational on multiresidue pesticide analysis by LC-MS/MS. Talanta, 2011; 84: 262-73.

11. Pico´Y, Farre´ M, Soler C, Barcelo´ D. Identification of unknown pesticides in fruits using ultra-performance liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry Imazalil as a case study of quantification. *J Chrom A*, 2007; 1176:123-34.
12. Mezcua M, Aguera A, Lliberia J L, Cortes´ M A, Bago´ B, Fernandez-Alba AR. Application of ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry to the analysis of priority pesticides in groundwater. *J Chrom A.*, 2006; 1109: 222-27.
13. Leandro CC, Hancock P, Fussell RJ, Keely BJ. Comparison of ultra-performance liquid chromatography and high-performance liquid chromatography for the determination of priority pesticides in baby foods by tandem quadrupole mass spectrometry. *J Chrom A*, 2006; 1103 : 94-101.
14. Hetherton CL, Sykes MD, Fussell RJ, Goodall DM. A multi-residue screening method for the determination of 73 pesticides and metabolites in fruit and vegetables using high-performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2004; 20(18):2443-50.
15. Jansson C, Pihlströma T, Österdahl B G, Markides KG. A new multi-residue method for analysis of pesticide residues in fruit and vegetables using liquid chromatography with tandem mass spectrometric detection. *J Chrom A*, 2004;1023:93-104.