



Élelmiszertudományi Kar

MULTIKOMPONENSES NÖVÉNYVÉDŐSZER-MARADÉK
MEGHATÁROZÁS LEHETŐSÉGEI ÉLELMISZEREKBŐL
TÖMEGSPEKTROMETRIÁS MÓDSZEREKKEL

KMELLÁR BÉLA

Doktori (Ph.D.) tézisei

Készült:
Budapesti Corvinus Egyetem
Alkalmazott Kémia Tanszék

Budapest, 2011

A doktori iskola

megnevezése: Élelmiszer-tudományi Doktori Iskola

tudományága: Élelmiszertudományok

vezetője: **Dr. Fodor Péter**
Egyetemi tanár
az MTA doktora
BUDAPESTI CORVINUS EGYETEM
Élelmiszertudományi Kar
Alkalmazott Kémia Tanszék

Témavezető: **Dr. Fodor Péter**
Egyetemi tanár
az MTA doktora
BUDAPESTI CORVINUS EGYETEM
Élelmiszertudományi Kar
Alkalmazott Kémia Tanszék

A jelölt a Budapesti Corvinus Egyetem Doktori Szabályzatában előírt valamennyi feltételnek eleget tett, az értekezés műhelyvitájában elhangzott észrevételeket és javaslatokat az értekezés átdolgozásakor figyelembe vette, ezért az értekezés nyilvános vitára bocsátható.

.....
Az iskolavezető jóváhagyása

.....
A témavezető jóváhagyása

A Budapesti Corvinus Egyetem Élettudományi Területi Doktori Tanács 2011. március 8-i határozatában a nyilvános vita lefolytatására az alábbi bíráló Bizottságot jelölte ki:

BÍRÁLÓ BIZOTTSÁG:

Elnöke

Biacs Péter, DSc

Tagjai

Balla József, PhD

Hoschke Ágoston, CSc

Vékey Károly, DSc

Opponensek

Ambrus Árpád, CSc

Szabó T. Pál PhD

Titkár

Abrankó László, PhD

1 BEVEZETÉS

Közel 50 éve, Rachel Carson 1962-ben megjelent Néma tavasz című műve – bár nem tudományos alkotás, felnyitotta az akkori tudósok és értelmiség szemét, hogy az új kor kemikáliái mekkora veszélyt is jelentenek a környezetünkre. A mezőgazdasági vegyszerek széles skálájának túlzott használata nemcsak a célnövényre vagy a célszervezetre hatnak, hanem előre nem látható hosszú távú káros hatásai lehetnek mely akár ökológiai katasztrófához is vezethet. Bár már az ókori sumérok is használtak növényvédőszerként elemi ként, a mostani értelemben vett növényvédőszer használatát a 20. század elején kezdték el. A termés hozamot befolyásoló tényezők közül - bár az időjárás nyilvánvalóan nem lehet -, megpróbálták minél több tényező negatív hatását kemikáliákkal kiküszöbölni. A vegyszerek fogyasztókra nézve negatív hatása miatt használatukat a szabályozó szervezetek megpróbálják a lehető legalacsonyabb szintre szorítani. Teljes elhagyásuk azonban nem reális, amit jól tükröznek Ben Kantack entomológus professzor szavai, miszerint:

„Jobban szeretnék egy olyan salátát találni a boltban, ami 0.1 milliomod (ppm) koncentrációban tartalmaz növényvédőszer maradékot, mint egy csótányt felfedezni a salátában 40-50 fertőző mikroorganizmussal a lábai közt.”

Azt, hogy valamely élelmiszer biztonságos vagy nem, élettani illetve szabályozási szempontból is vizsgálhatjuk. Biztonságos, ha az arra hivatott törvényhozó szervezet által meghatározott határkoncentrációnál (ú.n. MRL=Maximum Residue Level) kisebb a termékben található kérdéses kemikália koncentrációja. Ezek a határértékek nem minden esetben azonosak az élettani határértékekkel (általában kisebbek), melynek fő oka a törvényhozók és az agrárium képviselőinek érdekellentéte. A törvényhozók célja a fogyasztók védelmében a határértékek minél alacsonyabb szintre szorítása, míg a termelőknek szükségük van vegyszerek használatára a megfelelő termés hozam eléréséhez. A mezőgazdasági termés hozam pedig ökonómiai kérdés, amit a törvényhozásnak figyelembe kell vennie, így a határértékek ilyen kompromisszumok eredményei.

A kompromisszumoknak csak akkor van értelmük, ha azokat betartják, ezért ezt ellenőrizni is kell.

Az analitikusok célja nem a határértékek betartása vagy betartatása, hanem olyan objektív módszerek, mérés technika kidolgozása, eredmények szolgáltatása, amellyel a fent vázolt ellenőrzés és döntés kivitelezhető. Nem csak ezt kell azonban szem előtt tartani. Fontos hogy az analitika gyors és költség-hatékony legyen, ami mérési gyorsaságot, a minta-előkészítés oldószerigényének csökkentését és az egy méréssel meghatározható komponensek számának maximalizálását jelenti analitikai információvesztés nélkül. Az analitikai mérés technika és a számítástechnika együttes fejlődése új, eddig zárt ajtókat nyitott meg a sokkomponenses növényvédőszer analitikában is, melyek összefoglalására és lehetőségeire PhD értekezésben teszek kísérletet.

2 CÉLKITŰZÉS

A sokkomponenses peszticid meghatározási módszerek az egy módszerben mérhető komponensek számában egyértelmű növekvő tendenciát mutattak/mutatnak. Ennek határt szabnak a műszerek kapacitásai, a minta-előkészítési technika – mátrix – peszticid háromszög kölcsönhatásai, a koeluálódó mátrixkomponensek és a detektálási technika kapcsolata, valamint maguk a peszticidek - azok kémiai tulajdonságai -, jelezve azt, hogy a módszerek rendkívül nagy összhangot igényelnek.

Doktori munkámban a sokkomponenses módszerek analitikai határait feszegetve az alábbi, részben összefüggő, részben különálló témákat és célokat tűztem ki:

1. Multikomponenses módszer fejlesztése és alkalmazása nagyszámú (>150) peszticidre LC-MS/MS technikával. Céljaim ebben a témában az alábbiak:

- az „acetát-pufferelt QuEChERS” tesztelése a kiválasztott 160 peszticidre és három reprezentatív mintamátrixra; a mátrixok közti különbségek kutatása
- a fejlesztett módszer validálása
- a kromatográfiás és tömegspektrometriás interferenciák feltérképezése

2. Ezt a munkát folytatva a mérési paraméterek hatásainak vizsgálatára fektettem a hangsúlyt, melyeket 150 peszticiden teszteltem. A következő célokat fogalmaztam meg:

- ionizációs, kromatográfiás és tömegspektrometriás paraméterek hatásainak vizsgálata a peszticidek meghatározásának szempontjából
- UHPLC és HPLC elválasztás hatékonyságának és alkalmazhatóságának összehasonlítása

3. A 150-nél jóval nagyobb számú peszticid egy mennyiségi módszerbe való foglalása bár indokolt lenne, hogy több peszticidet monitorozunk egyszerre, ez detektálási határokba ütközik és több labormunkát is igényel. Egyes LC-MS/MS készülékek azonban olyan funkcióval is rendelkeznek, amely spektrumkönyvtárból való azonosításra is lehetőséget ad. Céлом az volt, hogy két módszert úgy ötvözzek, hogy az költség és eredmény hatékony legyen. Az egyik alkalmas 300 peszticid minőségi meghatározására (ezzel csupán pásztázzuk a mintát), és pozitív találat esetén a második módszerrel (kevesebb peszticid mennyiségi mérésére alkalmas) meghatározzuk az előzetesen azonosított peszticidek koncentrációját. Ebben a témában a céljaim:

- kvalitatív (minőségi) és kvantitatív (mennyiségi) módszerek kidolgozása
- a két módszer kombinálási elvének kidolgozása
- az „acetát-pufferelt QuEChERS” és a módszer-kombináció alkalmazása nagyszámú kereskedelemből származó mintán
- módszerek előnyeinek és hátrányainak kutatása és kritikus tárgyalása

4. A módszerek több mint 90 %-a zöldség, gyümölcs, gabonafélék, és olaj minták mérésére összpontosul. Ezzel szemben a kis víztartalmú szárított élelmiszerek vizsgálata a perifériára került, ráadásul - részben ezért -, még gyerekcipőben jár. A kis víztartalmú élelmiszerek közül a fűszerek, és a tea prognosztizálhatóan nagy hétteteret produkál, akármilyen minta-előkészítést is használunk. Ebben az egységben ezért nem a nagyszámú peszticid együttes mérésére, hanem a mátrixhatás kiküszöbölésére törekedtem, az alábbi célokkal:

- minta-előkészítési módszer kidolgozása néhány kiválasztott klórtartalmú peszticid meghatározására fűszerekből és teából
- detektálási módszer kidolgozása GC-MS/MS és GC×GC TOFMS kapcsolattal
- a módszerek validálása
- a meghatározáshoz alkalmazott fenti két technika kritikus összehasonlító elemzése a mátrixhatás tekintetében

Reményeim szerint, a céljaim megvalósításával rá tudok világítani a mai multikomponenses peszticidanalitika korlátaira és megoldásukra, mely a költséghatékonyságot igénylő rutin peszticidanalitika javára válhat.

3 ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

Vizsgálataimhoz az alábbi vegyszereket használtam:

Analitikai tisztaságú (nagyraoszt kristályosított) peszticid sztenderdek alkalmaztam a módszerfejlesztéshez. Az 1000-4000 µg/ml koncentrációjú tömény sztenderd oldatokat az analitikai tisztaságú sztenderdekből készítettem egyenként oldva őket szerves (acetonitril, metanol, dimetil-formamid) oldószerben. Az oldatkészítés után a kristályos sztenderdeket és az oldatokat fagyasztóban (-18 °C) tároltam. A kalibrációhoz használt keverék oldatokat a tömény oldatok összemérésével és hígításával készítettem. Minden hígításhoz (ahol szükséges) és folyadékkromatográfiás oldószerként is ioncserélt vizet alkalmaztam. A QuEChERS minta-előkészítéshez vízmentes MgSO₄-ot, Na-acetátot, PSA-t, PTFE anyagú mintatartó edényeket használtam. A minták elpárologtatását nitrogénáram alatt végeztem. Minden mintát injektálás előtt 0,45 µm (HPLC esetén), vagy 0,22 µm (UHPLC esetén) porozitású PVDF (polyvinylidene difluoride) teflon szűrőn tisztítottam. A HPLC elválasztáshoz eluensként acetonitrilt és ioncserélt vizet alkalmaztam. Az ionizáció elősegítésére módosítószerként kis mennyiségben hangyasavat, ammónium-acetátot és ammónium-formiátot használtam. Gázkromatográfiás mérésekhez vivőgázként hélium szolgált, az injektált mintákat etil-acetátban oldottam. A minták injektálásához 2 ml-es mintatartó üvegedényeket használtam.

Az alkalmazott technikák:

LC-MS/MS, GC-MS, GC-MS/MS és GC×GC-TOFMS.

4 EREDMÉNYEK

4.1 Multikomponenses módszer (>150 peszticid) fejlesztése és alkalmazása LC-MS/MS technikával

Nagyszámú peszticidet tartalmazó listából releváns, Európában potenciális veszélyforrást jelentő 160 peszticidet választottam ki, melyeket egy mérésből, HPLC-MS/MS technikával akartam mérni. Ehhez minden egyes komponens mérési paramétereit optimaltam SRM módban, majd az optimális paramétereket egy módszerbe foglaltam és sztenderd oldatok injektálásával, egy általános HPLC oszlopot és szerves gradiens programot alkalmazva, meghatároztam a komponensek retencióit. A kidolgozott módszer analitikai paramétereit validáltam, úgy, mint a linearitást, kimutatási határt, rubusztusságot. Narancs, körte és paradicsom mintákat választottam, melyeken az „acetát-pufferelt” QuEChERS minta-előkészítési technikát teszteltem. A 160 peszticidből 150-re megfelelő kimutatási határt értem el a készülékkel és a jól detektálhatóak több, mint 90%-ánál értem el megfelelő kinyerési hatásfokot az „acetát-pufferelt” QuEChERS technikával.

5.2 Mérési paraméterek hatásainak vizsgálata 150 peszticid meghatározhatóságára LC-MS/MS technikával

Ebben a fejezetben a kromatográfiás és tömegspektrometriás paraméterek hatásait vizsgáltam 150 peszticidre LC-MS/MS technikával. Az ionizációt segítő anyagok közül ESI+ ionizáció esetén 0,1% hangyasav, 5 mM ammónium-formiát és 5 mM ammónium-acetát víz eluenshez való adagolásának hatásait vizsgáltam. Az ammónium-tartalmú módosítók néhány peszticidre ionizációt még jobban serkentő hatást gyakoroltak, mint a hangyasav. Ezzel szemben néhányjukra szupresszív volt a hatás, ami a kimutatási határunk növekedését eredményezte. Tekintettel arra, hogy hangyasavval minden vizsgált peszticidre alacsony, ppb-s nagyságrendű kimutatási határ volt jellemző, és ezek határérték alattiak voltak, gyakorlatban nem indokolt az ammónia tartalmú módosítóokra való váltás.

Vizsgáltam a HPLC oszlop komponensekre gyakorolt hatását különböző (20-50°C-on) hőmérsékleteken. Elhanyagolható hatást tapasztaltam, bár szobahőmérsékletnél nagyobb, 30°C-os konstans hőmérséklet előnyös lehet a csúcsalakok és azok reprodukálhatósága szempontjából.

A módszert átültettem UHPLC oszlopra (1,8 µm szemcseméret), mellyel a futtatási idő 45 percről (HPLC alkalmazás, 5 µm szemcseméret) 20 percre csökkenthető. Az UHPLC oszlop hátránya, hogy ammónia tartalmú módosítók nem alkalmazhatóak a tesztelt HPLC rendszeren, mert a nyomás annyira megnövekedett, hogy azt a HPLC pumpa nem tudta kiszolgálni.

A vizsgálathoz használt nagyszámú peszticidet tartalmazó keverék oldatok mérésekor sok esetben egyes komponensek együtt eluálódtak. Ezért azt is megvizsgáltam, hogy ezek valójában hatnak-e egymás ionizációjára. A

vizsgálatból kiderült, hogy a hatás egyes peszticideknél erős jelcsökkentő vagy jelerősítő hatás, ami nem elsősorban a koeluálódó komponensek számától függ, hanem egyes komponensek erre hajlamosak, mások kevésbé. Mindenesetre, ha az ismeretlen mintában határérték közeli eredményt mér az analitikus, akkor a pontosítás érdekében érdemes a mintát újra, azokra a kérdéses komponensekre mennyiségileg meghatározni.

5.3 Két módszer fejlesztése és kombinálása 300 peszticid minőségi és mennyiségi meghatározására LC-MS/MS technikával

Egy sok komponens (300) minőségi azonosítására szolgáló pásztázó és egy, a már detektált kevesebb komponens (~50) meghatározására alkalmas mennyiségi módszereket, valamint azok kombinálását dolgoztam ki LC-MS/MS csatolt technikával. A két módszer elválasztás technikája azonos, ezért a retenciók (is) képezhetik a megerősítés alapját. Az azonosítást a pásztázó módszer esetén a komponensek termék-ion spektruma szolgáltatta, amiket a rendelkezésre álló spektrumkönyvtárból azonosítottam. A mennyiségi módszernél minden komponensre két SRM átmenet szolgáltatta a kémiai információt. Ennél a módszernél kalibrációt is alkalmaztam, míg az elsőnél –mivel az minőségi azonosításra szolgált-, erre nem volt szükség. Egyébiránt, pontosan ez adja a módszer-kombinálásban rejlő potenciált, mert egy peszticidektől mentes mintát nem kell mennyiségileg sem mérni, ami a költséghatékony és pozitívumnak tekinthető. Kritikusan vizsgáltam a téves pozitív és téves negatív találatok előfordulását, a kritikus pontokat, ahol az analitikus hibát véthet, valamint a módszer-kombináció előnyeit és hátrányait. A módszer-kombinációt 200 mintán teszteltem, ami hibátlanul működött.

5.4 Módszerfejlesztés néhány klórtartalmú peszticid meghatározására fűszerekből és teából GC-MS/MS és GC×GC TOFMS technikákkal. Egy összehasonlító tanulmány

A kis víztartalmú mintákban (fűszerekben és teában) található, a cél-pesticidekkel valószínűsíthetően együtt eluálódó mátrix-komponensek mérésre gyakorolt hatását volt céltom tanulmányozni. Ehhez egy egyszerű szerves oldószeres extrakciót használtam. Módszereket dolgoztam ki klórtartalmú növényvédőszer mérésére GC-MS/MS és GC×GC-TOFMS technikákkal. Meghatároztam a fő analitikai paramétereket (linearitás, kimutatási határ, kinyerési hatásfok). A tanulmányból azt a következtetést vontam le, hogy a komprehenzív kétdimenziós elválasztás teljes pásztázás módban (full scan) nem csak a komponensek mátrixtól való elválaszthatóságát teszi lehetővé, de a nem-célkomponensek azonosítását is, ami rendkívüli analitikai potenciált jelent a GC-MS/MS csatolt technikához képest. Emellett a két technika kimutatási határ tekintetében azonosnak mondható.

5 ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK (TÉZISEK)

1. Nagyszámú (>150) peszticidre mérésére alkalmas LC-MS/MS módszert fejlesztettem és meghatároztam a módszer analitikai tulajdonságait, korlátait, valamint teszteltem az „acetát-pufferelt QuEChERS” minta-előkészítés alkalmazhatóságát.

Ennek során megállapítható, hogy:

a) a fejlesztett módszer 150 peszticidre megfelelő, 10 komponensre pedig kis érzékenységet mutat.

b) az „acetát-pufferelt QuEChERS” minta-előkészítés alkalmas nagyszámú peszticid nagy víztartalmú mintákból való kivonására; a kinyerési hatásfokok 70 és 120 % közöttiek a vizsgált peszticidek >90 %-ánál.

c) a kidolgozott módszer validálási paraméterei kielégítik az analitikai követelményeket: a koncentráció-jel összefüggés három nagyságrenden keresztül lineáris; a kimutatási határok 10 ng/kg alattiak és a mérések <20 % szórással teljesíthetők.

2. Vizsgáltam a kidolgozott sokkomponenses módszer kromatográfiás-tömegspektrometriás és analitikai paramétereit.

Ennek során igazoltam, hogy:

a) az oszlop 30-35 °C-os termosztálása ideális a kromatográfiás csúcsok stabilitása szempontjából. Ennél magasabb hőmérséklet alkalmazásának nincs hozadéka, alacsonyabb hőmérséklet vagy szabályozatlan oszlophőmérséklet pedig retenciós zavarokat okozhat, ha a laboratórium hőmérséklete ingadozó.

b) az ionizációt segítő anyagok hatással vannak a retencióra, de ez a hatás járulékos és általában nem jelentős, amit ennek ellenére figyelembe kell venni, ha a módszerben segédanyagot vált az analitikus.

c) az ammónia-tartalmú módosítók jelentős nyomásemelkedést okoznak az UHPLC oszlopon, ami normál HPLC pumpával nem kivitelezhető. UHPLC alkalmazás hangyasav módosítóval megoldható, a HPLC alkalmazáshoz hasonló kimutatási határok, linearitás és robusztusság mellett.

d) az ammónia-tartalmú módosítók sok esetben pozitívan, néhány esetben negatívan befolyásolják a jelintenzitást a hangyasavhoz képest. Mivel a hangyasavval is megfelelő kimutatási határok érhetőek el, ezért ez az ideális ionizációt segítő anyag a sokkomponenses peszticid módszerekhez ESI+ ionizáció mellett.

e) nagyszámú peszticidet tartalmazó keverék oldatokban a komponensek erősíthetik, illetve gyengíthetik egymás ionizációját, amely nem csak ko-elúció, de komponens-függő is. Ezért célszerű a lehető legkevesebb

peszticidet tartalmazó keverék oldatok alkalmazása, ami pásztázó módszerek létjogosultságát erősíti.

3. Kidolgoztam, és gyakorlatban alkalmaztam egy 300 peszticid minőségi azonosítására alkalmas és egy ~50 peszticid mennyiségi mérésére alkalmas módszer kombinálásának az elvét.

Ennek során igazoltam, hogy:

a) az elv helyes, logikus és a gyakorlatban alkalmazható. Az EPI módszer alkalmas 300 peszticid spektrumkönyvtárból való minőségi azonosítására sztenderdek nélkül, az MRM módszer pedig csak a valóban cél-peszticideket méri.

b) a téves pozitív találatok megfelelő analitikai gyakorlattal csökkenthetők, a téves negatív találatok pedig gyakran kimutatási határ közelében vagy ko-elúció következményeként jelentkeznek, ezért a ko-elúcióra fokozottan figyelni kell a kromatogram kézi kiértékelésnél.

c) a kalibrációs egyenesek adataiból létrehozott adatbázis mátrixon belül is nagy szórást produkál, a TPP-re normált adatbázis pedig mátrixok között is esetenként jelentős eltéréseket mutat. Emiatt a határérték közelében mért mintát szükséges a reprezentatív mátrix helyett saját mátrixára is kalibrálni.

d) a rutin alkalmazás eredményeként a 200 minta fele legalább egy peszticiddel (a 300-ból) szennyezett volt, de csak a minták 6 %-ában tapasztaltam határérték túllépést.

4. GC-MS/MS és GC×GC TOFMS technikákat alkalmaztam és hasonlítottam össze néhány klórtartalmú peszticid szárított paprikából és teából való meghatározására.

Ennek során igazoltam, hogy:

a) az egyszerű minta-előkészítés (tízszeres hígítás) megfelelő a klórtartalmú peszticidek kinyerésére fűszermintákból, kivéve a chlorothalonil-t, mely paprikában és a lindan-t, ami teában mutat alacsony kinyerhetőséget.

b) a GC-MS/MS teljes pásztázás (full scan) módban nem, míg MS/MS módban is csak mérsékelten alkalmas a vizsgált komponensek mérésére, melynek oka a nagy mennyiségű ko-eluálódó mátrixalkotó.

c) a GC×GC TOFMS-sel teljes detektálás lehetséges. Mátrixhatás itt is fellép, de a meghatározhatóságot kevésbé zavarja.

d) a GC×GC TOFMS technika a teljes pásztázás mód és a teljes elválasztás miatt rendkívül nagy potenciállal rendelkezik a nem-célkomponensek azonosítását tekintve.

e) egyszerű mátrixok mérésénél, ahol az egydimenziós elválasztás megfelelő, nincs értelme kétdimenziós elválasztás alkalmazásának. Ellenben ismeretlen és/vagy nagy mátrix háttérrel eredményező minták esetében ez utóbbi technika előnyösebb.

6 PUBLIKÁCIÓS TEVÉKENYSÉG

Impakt faktoros folyóirat közlemények

2007 L. Abrankó, **B. Kmellár**, P. Fodor Comparison of extraction procedures for methylmercury determination by a SPME-GC-AFS system *Microchemical Journal*, **85** (2007), 122-126.

2008 **B. Kmellár**, P. Fodor, L. Pareja, C. Ferrer, M.A. Martínez-Uroz, A. Valverde, A.R. Fernandez-Alba Validation and uncertainty study of a comprehensive list of 160 pesticide residues in multi-class vegetables by liquid chromatography-tandem mass spectrometry *Journal of Chromatography A*, **1215** (2008) 37–50.

2010 **B. Kmellár**, L. Abrankó, P. Fodor and S.J. Lehotay Routine approach to qualitatively screening 300 pesticides and quantification of those frequently detected in fruit and vegetables using liquid chromatography tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) *Food Additives and Contaminants*, **27**, No. 10, (2010), 1415–1430.

B. Kmellár, L. Pareja, C. Ferrer, P. Fodor, A. R. Fernández-Alba Study of the effects of operational parameters on multiresidue pesticide analysis by LC-MS/MS *Talanta*, 2010 (nyomtatás alatt)

2011 L. Polgár, **B. Kmellár**, P. Fodor Evaluation of the effect of pear stone cells on the recovery of multi-class pesticides *Analytical Letters*, 2011 (nyomtatás alatt)

Publikáció konferencia kiadványban

Nemzetközi teljes

2007 **B. Kmellár**, R. Schäffer, P. Fodor Qualitative and quantitative determination of four pesticides in flowers by HPLC-ESI-MS/MS Winter Conference, Taormina, Olaszország, 2007. február (az előadás napján)

2008 **B. Kmellár**, C. Ferrer, M.A. Martínez-Uroz, L. Pareja, A. Valverde, P. Fodor, A. Rodríguez Fernandez-Alba Validation and uncertainty study of a comprehensive list of 160 pesticide residues in multiclass vegetables by liquid chromatography tandem mass spectrometry EPRW

2008 Conference, Berlin, Németország, 2008. június (az előadás napján)

B. Kmellár, P. Fodor, L. Pareja, C. Ferrer, M-A. Martínez-Uroz, A. Valverde, A. Rodríguez Fernández-Alba Evaluation of operational LC-QqQ MS/MS parameters to the analysis of 150 pesticides in fruits and vegetables 5th European Conference on Pesticides and Related Micropollutants in the Environment; 11th Symposium of Chemistry and Fate of Modern Pesticides, Marseille, Franciaország, 2008. október (az előadás napján)

2009 **B. Kmellár**, L. Polgár, L. Abrankó, P. Fodor Combination of a screening and a quantitation method for the determination of 300 target pesticides by HPLC-MS/MS: achievements and pitfalls LAPRW 2009 Conference, Santa Fé, Argentina, 2009 június (az előadás napján)

2010 **B. Kmellár**, M. J. Gomez Ramos, M.A. Martínez Uroz, A. Rodríguez Fernández-Alba Determination of selected pesticides from dry spices by GC-MS/MS and GC×GC-TOFMS. A comparative study EPRW 2010 Conference, Strasbourg, Franciaország, 2010 június (az előadás napján)

L. Polgár, **B. Kmellár**, P. Fodor Comparison of three QuEChERS-based methods for the determination of multiclass pesticides from vegetable oils by HPLC-(ESI+)MS/MS EPRW 2010 Conference, Strasbourg, Franciaország, 2010 június (az előadás napján)
