ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ LC-MS/MS ΚΑΙ GC-MS/MS ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

Χ. Ι. Αναγνωστόπουλος, Γ. Π. Μπαλαγιάννης και Γ. Ε. Μηλιάδης

Μπενάκειο Φυτοπαθολογικό Ινστιτούτο

Περίληψη

Δύο όμοια φασματόμετρα μάζας τύπου τριπλού τετραπόλου χρησιμοποιήθηκαν σε λειτουργία παρακολούθησης πολλαπλών μεταπτώσεων ιόντων (multiple reaction monitoring, MRM) για την σύγκριση των τεχνικών αέριας και υγρής χρωματογραφίας συζευγμένης με διαδοχική φασματομετρία μάζας (GC-MS/MS και LC-MS/MS) στην ανάλυση δραστικών ουσιών 221 φυτοπροστατευτικών προϊόντων, σε συγκεντρώσεις υπολειμμάτων. Οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύγκριση αφορούσαν στην εφαρμοσιμότητα των 2 τεχνικών, τη γραμμικότητα, την ευαισθησία, την επαναληψιμότητα, την εκλεκτικότητα και το βαθμό εξειδίκευσης τους. Τα αποτελέσματα της μελέτης δείχνουν ότι η εφαρμοσιμότητα των 2 τεχνικών είναι όμοια, αφού με κάθε μία από αυτές μπορούν να προσδιοριστούν 167 ενώσεις. Από αυτές 113 ενώσεις μπορούν να προσδιοριστούν και με τις δύο τεχνικές. Η τεχνική GC-MS/MS εμφανίζει καλύτερη ευαισθησία, εκλεκτικότητα και επαναληψιμότητα στις χαμηλές συγκεντρώσεις, ενώ η τεχνική LC-MS/MS εμφανίζει καλύτερα στοιχεία γραμμικότητας. Οι γενικές αυτές παρατηρήσεις ωστόσο εμφανίζουν αποκλίσεις σε κάποιες επιμέρους κατηγορίες δραστικών ουσιών.

Abstract

Two identical triple quadrupole mass spectrometers operating in Multiple Reaction Monitoring mode were used in order to compare the techniques GC-MS/MS and LC-MS/MS for the analysis of 221 pesticides, at residue levels. The assessed for the comparison parameters were the applicability of each technique, linearity of response, sensitivity, repeatability and selectivity. Both techniques were proved suitable 167 compounds. From them, 113 compounds can be determined by both techniques. GC-MS/MS exhibits better sensitivity, selectivity, and repeatability at low concentrations; while LC-MS/MS presents better linearity of response. However the behavior of certain pesticide classes seems to deviate from these general observations.

1. Εισαγωγή

Η φασματομετρία μάζας τριπλού τετραπόλου (MS/MS) σε λειτουργία MRM, είναι μια τεχνική υψηλής εξειδίκευσης, που επιτυγχάνει τον προσδιορισμό εξαιρετικά μικρών συγκεντρώσεων υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών προϊόντων σε πολύπλοκα υποστρώματα όπως τρόφιμα και περιβαλλοντικά δείγματα. Χαρακτηρίζεται από μειωμένη επίδραση του υποστρώματος, καλή ευαισθησία και αυξημένη εκλεκτικότητα. Με τη χρήση δύο μεταπτώσεων ιόντων ανά ουσία αναζητούνται μόνο προκαθορισμένες ενώσεις, ενώ επιτυγχάνεται ο προσδιορισμός των φυτοπροστατευτικών ουσιών σε συγκεντρώσεις της τάξεως μg/kg.

Η τεχνική GC-MS/MS δεν έχει μελετηθεί εκτενώς, σε αντίθεση με την LC-MS/MS ενώ από τη βιβλιογραφία απουσιάζει η σύγκριση των δύο αυτών τεχνικών όσον αφορά στην ανάλυση των φυτοπροστατευτικών προϊόντων. Η συγκριτική μελέτη των δύο τεχνικών έχει γίνει σε άλλα υποστρώματα, όπως οι αυξητικές ορμόνες βοοειδών (Duffy et al. 2009) και τα στεροειδή οιστρογόνα (Grover et al. 2009). Αντίθετα υπάρχουν αρκετές εργασίες που παρουσιάζουν τη

συμπληρωματική χρήση των τεχνικών GC-MS, GC-MS-MS και LC-MS/MS για την κάλυψη αναλυτικών αναγκών σε διάφορα υποστρώματα και αναλύτες, μεταξύ των οποίων και τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα (Alder et al. 2006, Frenich et al. 2005, Pang et al. 2009, Pizzutti et al. 2007, Saito et al. 2008, Ternes 2001, Westerhoff et al. 2005).

Στην παρούσα εργασία γίνεται για πρώτη φορά σύγκριση των δύο τεχνικών για τον προσδιορισμό 221 δραστικών ουσιών φυτοπροστατευτικών προϊόντων σε επίπεδο υπολειμμάτων. Η χρήση δύο όμοιων φασματόμετρων μάζας με ίδιες ρυθμίσεις παραμέτρων στο τριπλό τετράπολο, εξασφαλίζει τις καλύτερες δυνατές συνθήκες σύγκρισης για την αποκλειστική μελέτη της επίδρασης της χρωματογραφικής τεχνικής και της τεχνικής παραγωγής ιόντων στον προσδιορισμό των υπό μελέτη ουσιών.

2.Μεθοδολογία

Τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύγκριση ήταν αέριος χρωματογράφος Varian CP3800, με εγχυτή μεγάλου όγκου προγραμματιζόμενης θερμοκρασίας εξαέρωσης (large volume, programmed temperature vaporization PTV), συζευγμένος με φασματόμετρο μάζας τριπλού τετραπόλου Varian 1200L και σύστημα υγρής χρωματογραφίας Varian αποτελούμενο από δύο αντλίες Varian Prostar 210, αυτόματο δειγματολήπτη Prostar 410, απαερωτή κενού και φούρνο στηλών, συζευγμένο επίσης με φασματόμετρο μάζας τριπλού τετραπόλου Varian 1200L.

Για την ανάλυση με GC-MS/MS χρησιμοποιήθηκε τριχοειδής στήλη Varian Factor Four VF-5 MS (30m×0.25mm I.D.×0.25μm film thickness) με προστήλη cyano-phenyl-methyl deactivated (5m×0.53mm I.D). Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα του εγχυτή PTV ήταν από 90°C (0,75 min), με 200°C /min στους 280°C. Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα έκλουσης ήταν 70°C (2 min), με 30°C /min στους 180°C, με 1,8°C/min στους 230°C και με 30°C /min στους 280°C (30 min). Η τεχνική ιονισμού ήταν πρόσκρουσης ηλεκτρονίων (EI^+, electron impact), η θερμοκρασία του διασυνδετή 280°C και της πηγής ιόντων 250°C.

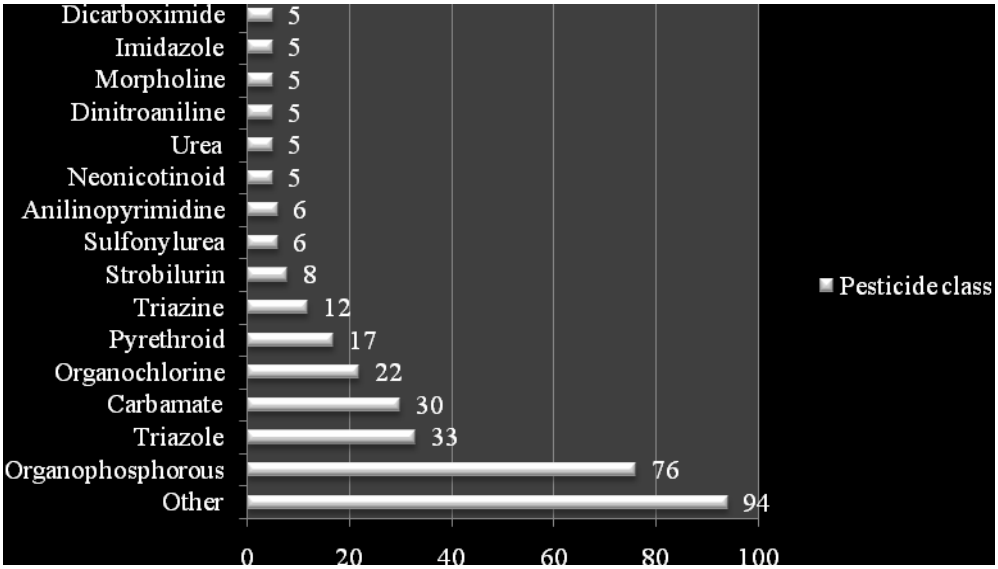
Στο LC-MS/MS η στήλη ήταν Waters Atlantis dC-18, 150 x 2.1 mm, 3μm μέγεθος σωματιδίων σε θερμοκρασία περιβάλλοντος 25 ± 4°C. Για την κινητή φάση, ο διαλύτης A ήταν μίγμα μεθανόλης νερού (10:90) με 1 mM $HCOONH_4$ και ο διαλύτης B μεθανόλη – νερό (90:10) με 1mM $HCOONH_4$. Η ροή της κινητής φάσης ήταν 0,2 mL/min. Το πρόγραμμα της βαθμωτής έκλουσης ήταν 10% B ισοκρατικά για 2 min, αύξηση σε 100% B ως τα 25 min, ισοκρατικά ως τα 40 min, μείωση εντός 0,06 min στην αρχική σύσταση 10% B και ισοκρατικά ως τα 60 min. Ο ιονισμός των ουσιών ήταν με πηγή ηλεκτροδιάχυσης (ESI, electrospray ionization) ενώ ο ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστής είχε ρυθμιστεί στα 1500V.

Παρασκευάστηκε μίγμα 221 ενώσεων που ανήκουν σε διάφορες ομάδες φυτοπροστατευτικών προϊόντων, όπως φαίνεται στον Πίνακα 1. Από βιβλιογραφικά (http://www.bfr.bund.de/cd/5832) και πειραματικά δεδομένα επιλέχθηκαν οι χαρακτηριστικότερες μεταπτώσεις για κάθε ουσία. Για κάθε μετάπτωση έγιναν πειράματα για τον προσδιορισμό των βέλτιστων ρυθμίσεων τάσης τριχοειδούς και τάσης θραυσματοποίησης στο δεύτερο τετράπολο, με στόχο της επίτευξης της μέγιστης ευαισθησίας. Τόσο στο LC-MS/MS όσο και στο GC-MS/MS ο χρόνος σάρωσης κάθε μετάπτωσης ήταν 50 msec. Και στις δύο τεχνικές, ο όγκος έγχυσης του δείγματος ήταν 5 μL.

Από το αρχικό μίγμα παρασκευάστηκαν επτά διαλύματα εργασίας, με συγκεντρώσεις 0,005, 0,01, 0,02, 0,05, 0,1, 0,2 και 0,3 μg/mL. Σε κάθε επίπεδο συγκέντρωσης έγιναν 5 διαδοχικές εγχύσεις. Οι παράμετροι που ελέγχθηκαν για την αξιολόγηση της σύγκρισης των 2 τεχνικών ήταν η εφαρμοσιμότητα της μεθόδου, ως προς τον αριθμό των ενώσεων που προσδιορίζονται με κάθε μία από αυτές, η γραμμικότητα ως προς το συντελεστή συσχέτισης και τη διέλευση της γραμμής αναφοράς από το σημείο τομής των αξόνων, η ευαισθησία, η επαναληψιμότητα, η

εκλεκτικότητα και η σταθερότητα τόσο του λόγου ιόντων όσο και του χρόνου κατακράτησης για κάθε ουσία.

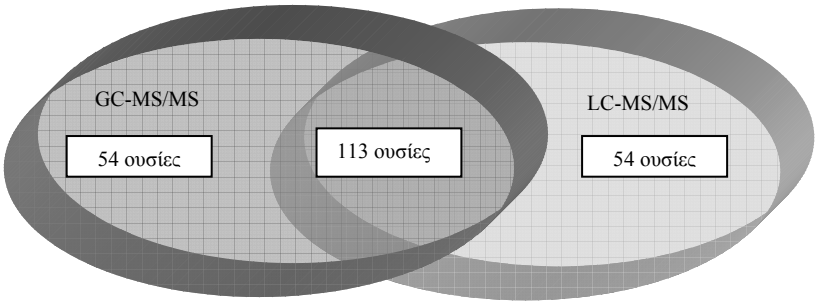
Πίνακας 1 Αριθμός ουσιών που μελετήθηκαν ανά χημική κατηγορία γεωργικών φαρμάκων.



3.Αποτελέσματα και συζήτηση.

3.1 Εφαρμοσιμότητα των τεχνικών

Κριτήριο για την εφαρμοσιμότητα των 2 τεχνικών ήταν η εμφάνιση χρωματογραφικής κορυφής στις και για τις δύο μεταπτώσεις, με σήμα προς θόρυβο μεγαλύτερο από 10 σε οποιοδήποτε από τα επίπεδα συγκέντρωσης. Από τις υπό εξέταση 221 ουσίες, οι 113 βρέθηκε ότι μπορούν να προσδιοριστούν και με τις 2 τεχνικές, 54 προσδιορίζονται αποκλειστικά με GC-MS/MS και άλλες 54 αποκλειστικά με LC-MS/MS. Έτσι οι δύο τεχνικές βρέθηκε να έχουν την ίδια εφαρμοσιμότητα, έχοντας τη δυνατότητα να προσδιοριστεί ο ίδιος αριθμός ουσιών (113+54=167) με κάθε μία από αυτές, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.



Σχήμα 1 Αριθμός ουσιών που προσδιορίζονται με τις δύο τεχνικές GC-MS/MS και LC-MS/MS

3.2 Γραμμικότητα

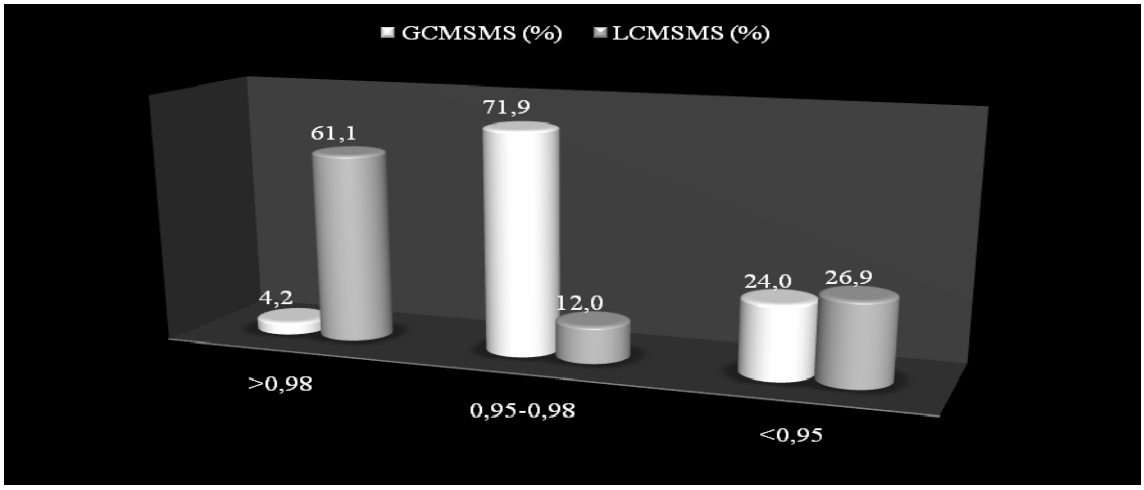
Ως κριτήρια γραμμικότητας τέθηκαν οι απαιτήσεις για α) τιμή συντελεστή συσχέτισης r μεγαλύτερη από 0,98 και β) η διέλευση της καμπύλης αναφοράς από την αρχή των αξόνων.

α) Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2, το ποσοστό των ενώσεων με $r>0,98$ είναι περίπου 61% για ενώσεις που προσδιορίζονται με LC-MS/MS και μόλις 4% για ενώσεις που προσδιορίζονται με GC-MS/MS. Τα ποσοστά των ενώσεων με $0,95<r<0,98$ είναι 12% για ενώσεις με LC-MS/MS και 72% για ενώσεις με GC-MS/MS, ενώ οι ενώσεις που δεν εμφανίζουν καλή γραμμική

συσχέτιση, δηλαδή έχουν r<0,95 αντιστοιχούν σε παρόμοια ποσοστά για τις δύο τεχνικές, περίπου 25% Συνεπώς η τεχνική LC-MS/MS εμφανίζει σημαντικά καλύτερη γραμμική συσχέτιση από την τεχνική GC-MS/MS στο εύρος των συγκεντρώσεων που μελετήθηκαν. Η διαφορά αυτή παρατηρείται και στις επιμέρους κατηγορίες, με εξαίρεση την ομάδα των στρομπιλουρινών όπου η πλειοψηφία των ουσιών έχει καλύτερη γραμμική απόκριση με GC-MS/MS. Στον αντίποδα βρίσκεται η ομάδα των τριαζινών, με όλες τις ενώσεις της να παρουσιάζουν καλύτερη γραμμικότητα με LC-MS/MS.

β) Διέλευση από την αρχή των αξόνων: Για την αξιολόγηση αυτή χρησιμοποιήθηκε ως κριτήριο αν ή περιοχή $\alpha \pm t_{st} \times s_a$ περιλαμβάνει το μηδέν, όπου α η τεταγμένη επί την αρχή στην καμπύλη βαθμονόμησης, s_a η τυπική απόκλισή της και t_{st} η τιμή t student test για N-2 βαθμούς ελευθερίας. Η τεχνική LC-MS/MS υπερτερεί και σε αυτό το κριτήριο, με 70,1% των ενώσεων της να διέρχεται η γραμμή από την αρχή των αξόνων, ενώ με GC-MS/MS το αντίστοιχο ποσοστό είναι περίπου 58,7%.

Συνεπώς και με τα δύο κριτήρια γραμμικότητας η τεχνική LC-MS/MS πλεονεκτεί της τεχνικής GC-MS/MS.



Σχήμα 2 Κατανομή τιμών του συντελεστή συσχέτισης στη μελέτη γραμμικότητας, με τις 2 τεχνικές GC-MS/MS και LC-MS/MS.

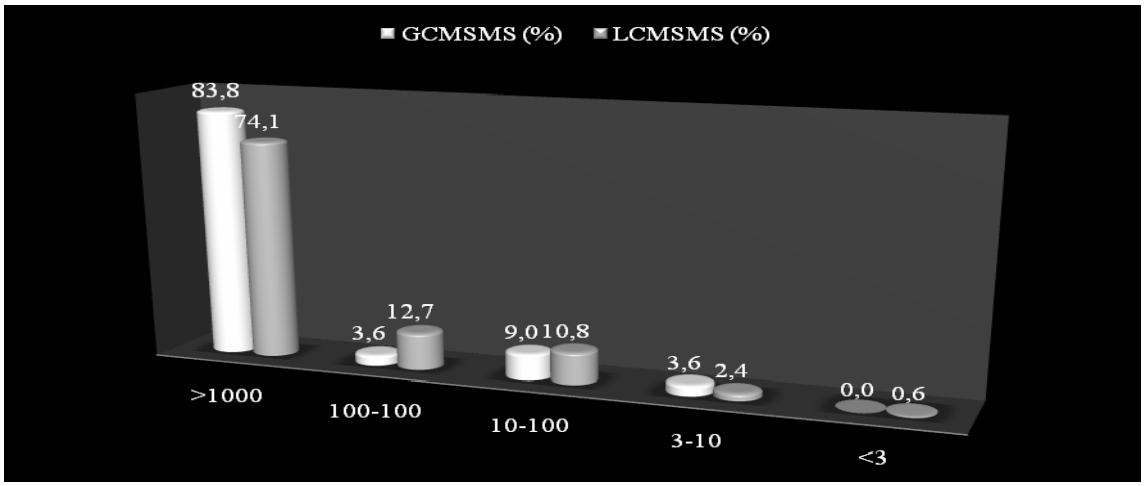
3.3 Ευαισθησία

Ως κριτήριο αξιολόγησης της ευαισθησίας χρησιμοποιήθηκε η κλίση της γραμμής αναφοράς. Βρέθηκε ότι το 72% των ενώσεων προσδιορίζονται με μεγαλύτερη ευαισθησία με την τεχνική GC-MS/MS, έχουν δηλαδή μεγαλύτερη κλίση οι γραμμές αναφοράς, ενώ 28% με την τεχνική LC-MS/MS. Το ίδιο συμπέρασμα προκύπτει από τη διαπίστωση ότι το 76% των ενώσεων εμφανίζουν μεγαλύτερο σήμα προς θόρυβο (S/N) στο μικρότερο επίπεδο μελέτης 0,005 μg/mL με την τεχνική GC-MS/MS.

Στο Σχήμα 3 φαίνεται η κατανομή των τιμών του λόγου S/N με τις 2 τεχνικές στο επίπεδο 0,005 μg/mL. Το μεγαλύτερο ποσοστό των ενώσεων (περίπου 84% με GC-MS/MS και 74% με LC-MS/MS) έχουν και με τις δύο τεχνικές S/N>1000 στο επίπεδο αυτό, γεγονός που υποδηλώνει ότι και οι δύο τεχνικές επιτυγχάνουν πολύ χαμηλά όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης.

Ωστόσο η τεχνική GC-MS/MS στην πλειοψηφία των ουσιών βρέθηκε να παρουσιάζει μεγαλύτερες τιμές του λόγου S/N στο ίδιο επίπεδο συγκέντρωσης.

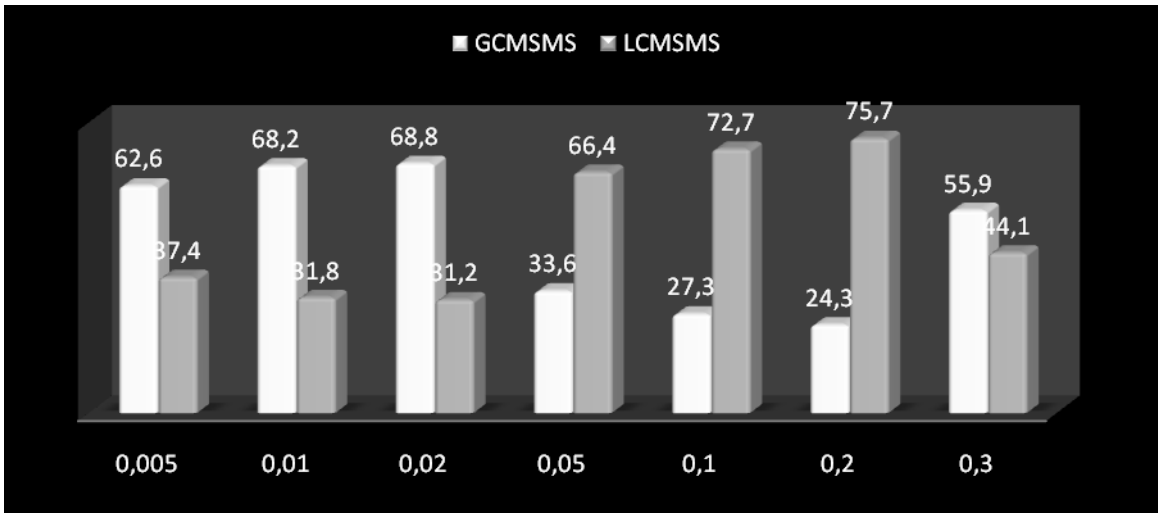
Συνεπώς η τεχνική GC-MS/MS εμφανίζει καλύτερη ευαισθησία είτε είναι εκφρασμένη ως κλίση της καμπύλης αναφοράς, είτε με το λόγο S/N. Εξαίρεση αποτελεί η ομάδα των οργανοφωσφορικών, καθώς σε αυτήν η τεχνική LC-MS/MS παρουσιάζει καλύτερη ευαισθησία.



Σχήμα 3 Κατανομή των τιμών του λόγου σήματος προς θόρυβο με τις 2 τεχνικές GC-MS/MS και LC-MS/MS στο επίπεδο 0,005 μg/mL.

3.4 Επαναληψιμότητα

Η επαναληψιμότητα των 2μετρήσεων που επιτυγχάνουν οι 2 τεχνικές αξιολογήθηκε με εκτίμηση της σχετικής τυπικής απόκλισης (relative standard deviation, RSD) της απόκρισης του ανιχνευτή ως επιφάνεια κορυφής. Στο σχήμα 4 φαίνονται τα αποτελέσματα για το επί τοις % ποσοστό των ενώσεων με μικρότερες τιμές RSD επιφάνειας κορυφής για 5 διαδοχικές εγχύσεις με τις 2 τεχνικές, στα 7 επίπεδα συγκεντρώσεων που μελετήθηκαν. Από αυτά προκύπτει ότι στις μικρότερες συγκεντρώσεις 0,005 ως 0,02 μg/mL η επαναληψιμότητα είναι καλύτερη στην τεχνική GC-MS/MS, έχοντας μικρότερες τιμές RSD στην πλειοψηφία των ενώσεων. Η καλύτερη επαναληψιμότητα οφείλεται πιθανόν στην καλύτερη ευαισθησία της τεχνικής GC-MS/MS, που επιτρέπει καλύτερη μέτρηση στις μικρές συγκεντρώσεις.



Σχήμα 4. Επί τοις % ποσοστό ενώσεων με μικρότερες τιμές σχετικής τυπικής απόκλισης (N=5) για την απόκριση του ανιχνευτή (επιφάνεια κορυφής) στα 7 επίπεδα συγκεντρώσεων από 0,005 ως 0,3 μg/mL, για τις τεχνικές GC-MS/MS και LC-MS/MS.

Αντίθετα στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις 0,05 ως 0,2 μg/mL οι περισσότερες ενώσεις έχουν καλύτερη επαναληψιμότητα μέτρησης με την τεχνική LC-MS/MS και αυτό πιθανόν οφείλεται στο διπλάσιο εύρος που έχουν οι χρωματογραφικές κορυφές με την τεχνική LC-MS/MS, σε σχέση με τις παραμέτρους ολοκλήρωσης. Στο επίπεδο 0,3 μg/mL δεν υπάρχουν σημαντικές διαφορές στην επαναληψιμότητα.

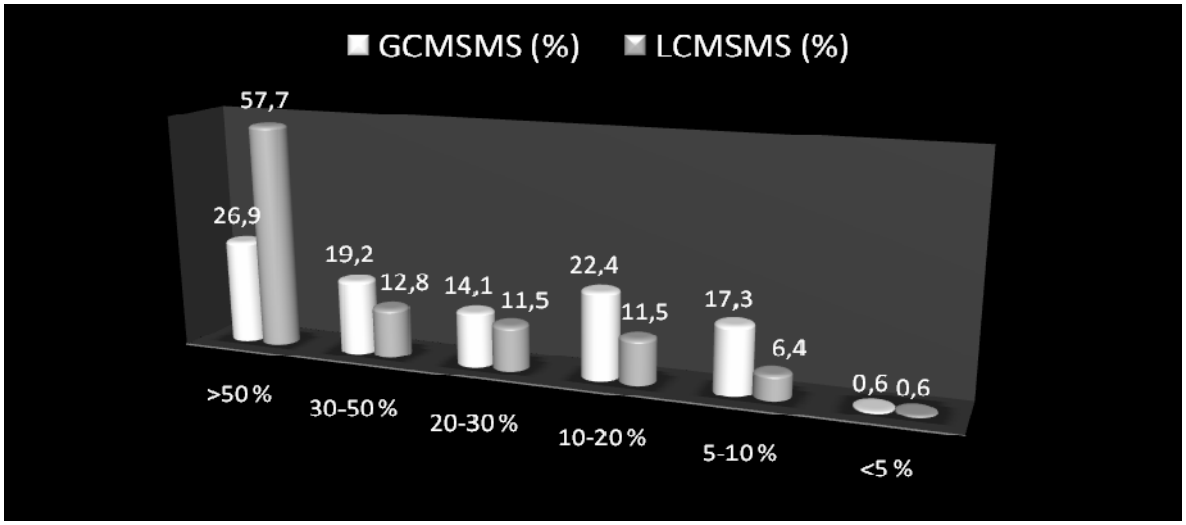
3.5 Εκλεκτικότητα

Οι τεχνικές φασματομετρίας μάζας τριπλού τετραπόλου είναι γνωστό ότι διαθέτουν εξειδίκευση, πολύ μεγάλο δηλαδή βαθμό εκλεκτικότητας. Αυτό συμβαίνει γιατί οι 2 μεταπτώσεις ιόντων ανά ουσία, όπως και η αναλογία τους είναι αυτές που χρησιμοποιούνται πέραν του κριτηρίου του χρόνου κατακράτησης (retention time, RT) για την ταυτοποίηση των αγνώστων ουσιών στα δείγματα. Συνεπώς οι 2 τεχνικές GC-MS/MS και LC-MS/MS προσφέρουν τα ίδια διαγνωστικά κριτήρια, με υψηλό βαθμό αξιοπιστίας, και άρα μπορεί να θεωρηθεί ότι διαθέτουν παρόμοιο βαθμό εκλεκτικότητας.

Προκειμένου όμως να διερευνηθεί πιο αναλυτικά ο βαθμός εκλεκτικότητας των 2 τεχνικών χρησιμοποιήθηκαν ως κριτήρια η σταθερότητα α) του λόγου των ιόντων μεταπτώσεων και β) του χρόνου κατακράτησης.

Η σταθερότητα του λόγου ιόντων μεταπτώσεων εκφρασμένη σε τιμές σχετικής τυπικής απόκλισης βρέθηκε σημαντικά καλύτερη με την τεχνική GC-MS/MS, με το 65% των ενώσεων να εμφανίζουν μικρότερες τιμές RSD, έναντι 35% με την τεχνική LC-MS/MS. Το ίδιο συμπέρασμα προκύπτει και από το Σχήμα 5, όπου παρουσιάζεται η κατανομή των τιμών RSD των λόγων ιόντων μεταπτώσεων.

Όμοια, η σταθερότητα του χρόνου κατακράτησης ήταν σημαντικά καλύτερη (μικρότερες τιμές σχετικής τυπικής απόκλισης RSD για το RT) με την τεχνική GC-MS/MS σε ποσοστό 93% των ενώσεων. Στο Σχήμα 6 φαίνεται η κατανομή των τιμών σχετικής τυπικής απόκλισης RSD των χρόνων κατακράτησης RT, όπου στο 97,6% των περιπτώσεων με GC-MS/MS οι τιμές RSD του χρόνου κατακράτησης είναι μικρότερες από 2%, με αποτέλεσμα η τεχνική GC-MS/MS να εμφανίζει σημαντικό πλεονέκτημα και στο κριτήριο της ταυτοποίησης των ουσιών.

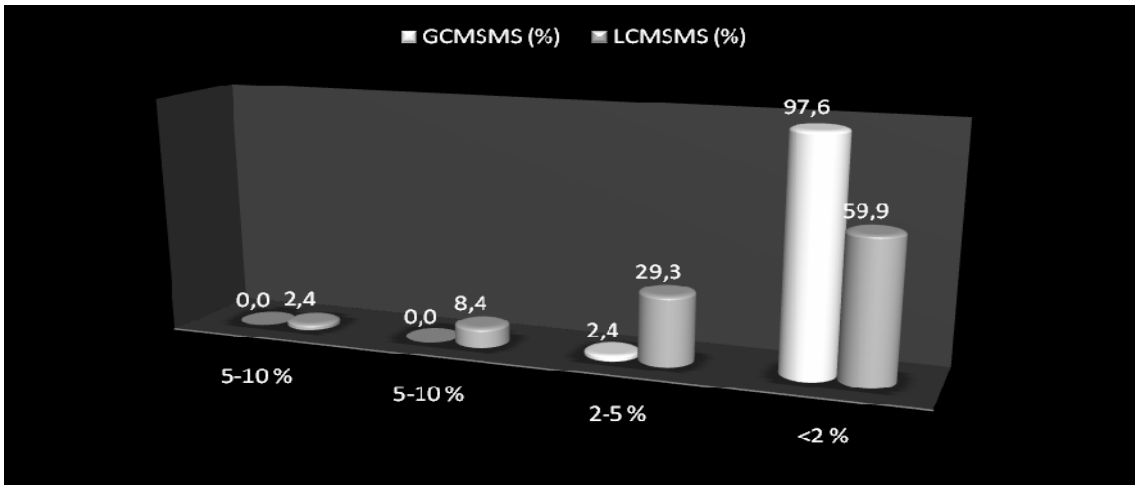


Σχήμα 5: Κατανομή των σχετικών τυπικών αποκλίσεων RSD (%) των λόγων ιόντων μεταπτώσεων με τις δύο τεχνικές GC-MS/MS και LC-MS/MS.

3.6 Συγκρίσεις στις επιμέρους χημικές ομάδες δραστικών ουσιών.

<u>Οργανοφωσφορικά</u>

Για την ομάδα των οργανοφωσφορικών και τα δύο συστήματα αποδείχθηκαν κατάλληλα για τις περισσότερες ουσίες. Επίσης η ομάδα αυτή παρουσίασε παρόμοιες αποκρίσεις για τις 2 μεταπτώσεις με την τεχνική LC-MS-MS.



Σχήμα 6: Κατανομή των σχετικών τυπικών αποκλίσεων RSD (%) των χρόνων κατακράτησης με τις δύο τεχνικές GC-MS/MS και LC-MS/MS.

Καρβαμιδικά

Από την ομάδα αυτή, οι περισσότερες ουσίες προσδιορίζονται μόνο με LC-MS-MS. Παρουσιάζουν αυξημένη σταθερότητα του λόγου σήματος προς θόρυβο (s/n), καθώς και αυξημένη ευαισθησία.

Πυρεθρινοειδή

Όλες οι ουσίες της ομάδας αυτής προσδιορίζονται με την τεχνική GC-MS-MS ενώ μόνο ένας μικρός αριθμός προσδιορίζεται και με την LC-MS-MS. Για όλες τις παραμέτρους που εκτιμήθηκαν η τεχνική GC-MS-MS παρουσιάζει σε μεγαλύτερο ποσοστό καλύτερες τιμές σε σχέση με την LC-MS-MS.

4. Συζήτηση-Συμπεράσματα

Τα αποτελέσματα της μελέτης δείχνουν ότι η εφαρμοσιμότητα των τεχνικών GC-MS/MS και LC-MS/MS είναι όμοια, αφού με κάθε μία από αυτές μπορούν να προσδιοριστούν 167 από τις 221 ενώσεις που μελετήθηκαν.

Η απουσία μιας ήπιας τεχνικής ιονισμού που θα εφαρμοζόταν σε ικανό αριθμό δραστικών ουσιών για την παραγωγή μοριακών ιόντων αποτελεί παράγοντα που διαφοροποιεί την τεχνική GC-MS/MS από τηνLC-MS/MS. Ο χημικός ιονισμός, που αποτελεί ήπια τεχνική ιονισμού, μπορεί να εφαρμοστεί στην τεχνική GC-MS/MS μόνο σε ορισμένες κατηγορίες φυτοπροστατευτικών προϊόντων. Αντίθετα ο ευρέως χρησιμοποιούμενος ιονισμός με πρόσκρουση ηλεκτρονίων (electron impact, EI) οδηγεί συνήθως στην παραγωγή πολλών διαφορετικών ιόντων χαμηλής αφθονίας και σχετικά μικρής μοριακής μάζας. Ωστόσο, από την παρούσα εργασία προκύπτει ότι στην τεχνική GC-MS/MS με ιονισμό EI η ευαισθησία για την πλειοψηφία των ουσιών είναι μεγαλύτερη σε σχέση με την τεχνική LC-MS/MS. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με το γεγονός ότι μέχρι σήμερα το βασικό μειονέκτημα της τεχνικής GC-MS έναντι της LC-MS/MS ήταν η ευαισθησία και η επίδραση του υποστρώματος, καταδεικνύει την δυνατότητα ευρύτερης χρήσης της τεχνικής GC-MS/MS στην ανάλυση υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων και πιθανώς αντίστοιχο περιορισμό της GC-MS.

Η υψηλή εκλεκτικότητα και των δύο τεχνικών, που εξασφαλίζεται από τη χρήση δύο μεταπτώσεων ιόντων ανά ουσία με συγκεκριμένες απαιτήσεις για το λόγο τους, πέραν του χαμηλού βαθμού εκλεκτικότητας που προσφέρει το κριτήριο του χρόνου κατακράτησης, συνεισφέρει στην μείωση λανθασμένα θετικών (false positive) αναλύσεων δειγμάτων

(Schurmann et al. 2009). Από τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης προκύπτει ότι η τεχνική GC-MS/MS εμφανίζει καλύτερη σταθερότητα τόσο του λόγου των ιόντων μεταπτώσεων όσο και του χρόνου κατακράτησης, με αποτέλεσμα να υπερτερεί και στο βαθμό εκλεκτικότητας. Επίσης εμφανίζει καλύτερη επαναληψιμότητα στις χαμηλές συγκεντρώσεις. Η τεχνική LC-MS/MS εμφανίζει καλύτερη γραμμικότητα και επαναληψιμότητα σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις. Οι γενικές αυτές παρατηρήσεις εμφανίζουν αποκλίσεις σε κάποιες επιμέρους κατηγορίες δραστικών ουσιών.

Βιβλιογραφία

Alder L., Greulich K., Kempe G., Vieth B., "Residue analysis of 500 high priority pesticides: Better by GC-MS or LC-MS/MS?" Mass Spectrometry Reviews, 6, (2006) 838.

Duffy E., Rambaud L., Le Bizec B., O'Keeffe M., "Determination of hormonal growth promoters in bovine hair: Comparison of liquid chromatography-mass spectrometry and gas chromatography-mass spectrometry methods for estradiol benzoate and nortestosterone decanoate" Analytica Chimica Acta, 1-2, (2009) 165.

Frenich A. G., Salvador I. M., Martinez Vidal J., Lopez-Lopez T., "Determination of multiclass pesticides in food commodities by pressurized liquid extraction using GC-MS/MS and LC-MS/MS" Analytical and Bioanalytical Chemistry, 7-8, (2005) 1106.

Grover D. P., Zhang Z. L., Readman J. W., Zhou J. L., "A comparison of three analytical techniques for the measurement of steroidal estrogens in environmental water samples" Talanta, 3, (2009) 1204.

Pang G. F., Cao Y. Z., Fan C. L., Jia G. Q., Zhang J. J., Li X. M., Liu Y. M., Shi Y. Q., Li Z. Y., Zheng F., Lian Y. J., "Analysis Method Study on 839 Pesticide and Chemical Contaminant Multiresidues in Animal Muscles by Gel Permeation Chromatography Cleanup, GC/MS, and LC/MS/MS" Journal of Aoac International, 3, (2009) 933.

Pizzutti I. R., de Kok A., Zanella R., Adaime M. B., Hiemstra M., Wickert C., Prestes O. D., "Method validation for the analysis of 169 pesticides in soya grain, without clean up, by liquid chromatography-tandem mass spectrometry using positive and negative electrospray ionization" Journal of Chromatography A, 2, (2007) 123.

Saito M., Kozutsumi D., Kawasaki M., Kanbashi M., Nakamura R., Sato Y., Endo M., "Multiresidue method for pesticides and veterinary drugs in bovine milk using GC/MS and LC/MS/MS" Journal of the Food Hygienic Society of Japan, 3, (2008) 228.

Schurmann A., Dvorak V., Cruzer C., Butcher P., Kaufmann A., "False-positive liquid chromatography/tandem mass spectrometric confirmation of sebuthylazine residues using the identification points system according to EU directive 2002/657/EC due to a biogenic insecticide in tarragon" Rapid Communications in Mass Spectrometry, 8, (2009) 1196.

Ternes T. A., "Analytical methods for the determination of pharmaceuticals in aqueous environmental samples" Trac-Trends in Analytical Chemistry, 8, (2001) 419.

Westerhoff P., Yoon Y., Snyder S., Wert E., "Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes" Environmental Science & Technology, 17, (2005) 6649.