



ACTIVIDADES REALIZADAS POR EL SERVICIO DE PLAGUICIDAS 2023-2024

JORNADAS DE REFERENCIA CNA
4 y 5 JUNIO 2024



Introducción de las actividades realizadas por el Servicio 2023 -2024

Sergio Robredo

Majadahonda, 4 de junio de 2024

1.- EL SERVICIO DE PLAGUICIDAS DEL CNA



MINISTERIO
DE DERECHOS SOCIALES, CONSUMO
Y AGENDA 2030



50 ANIVERSARIO
CENTRO NACIONAL
DE ALIMENTACIÓN



“RECOLECCIÓN” DE LA MUESTRA

PREPARACIÓN DE LA MUESTRA Y ANÁLISIS



SERVICIO DE PLAGUICIDAS DEL CNA

PERSONAL

PREPARACIÓN DE MUESTRAS:

Jaime Meseguer

CROMATOGRAFÍA DE GASES (GC):

Miriam Martínez

Mónica Melero

CROMATOGRAFÍA DE LÍQUIDOS (LC):

Julio Roldán

Álvaro Iglesias

RESPONSABLE TÉCNICO:

Sergio Robredo

JEFA DE UNIDAD:

Elisa Casado



MINISTERIO
DE DERECHOS SOCIALES, CONSUMO
Y AGENDA 2030



50 ANIVERSARIO
CENTRO NACIONAL
DE ALIMENTACIÓN

SERVICIO DE PLAGUICIDAS DEL CNA

EQUIPOS ANALÍTICOS

PREPARACIÓN DE MUESTRAS

Extractor automático presurizado

CROMATOGRAFÍA DE GASES (GC):

2 equipos GC-MS IQ

1 equipo GC-MS/MS IE

2 equipos GC-MS/MS IE

CROMATOGRAFÍA DE LÍQUIDOS (LC):

2 equipos LC-MS/MS



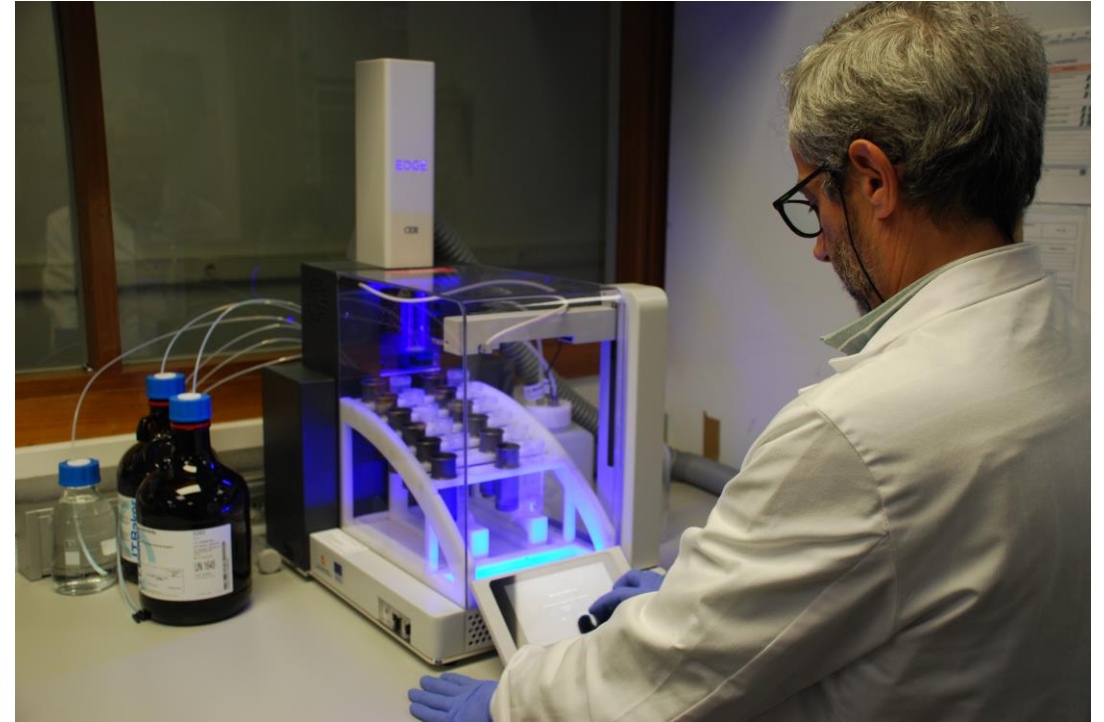
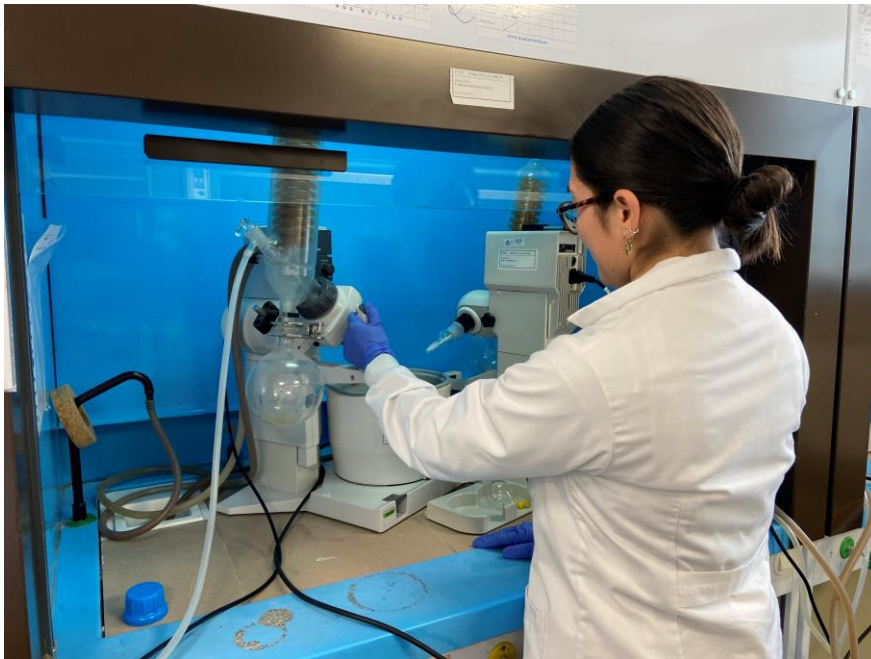
MINISTERIO
DE DERECHOS SOCIALES, CONSUMO
Y AGENDA 2030



50 ANIVERSARIO
CENTRO NACIONAL
DE ALIMENTACIÓN

EXTRACTOR PRESURIZADO

- Leche en polvo
- Alimentos infantiles
- Siguiendo paso: frutos secos y semillas oleaginosas.



MINISTERIO
DE DERECHOS SOCIALES, CONSUMO
Y AGENDA 2030



agencia
española de
seguridad
alimentaria y
nutrición



50 ANIVERSARIO
CENTRO NACIONAL
DE ALIMENTACIÓN

GC-MS/MS



MINISTERIO
DE DERECHOS SOCIALES, CONSUMO
Y AGENDA 2030



50 ANIVERSARIO
CENTRO NACIONAL
DE ALIMENTACIÓN

LC-MS/MS



MINISTERIO
DE DERECHOS SOCIALES, CONSUMO
Y AGENDA 2030



agencia
española de
seguridad
alimentaria y
nutrición



50 ANIVERSARIO
CENTRO NACIONAL
DE ALIMENTACIÓN

2.- ACTIVIDAD DEL SERVICIO EN 2023- 2024

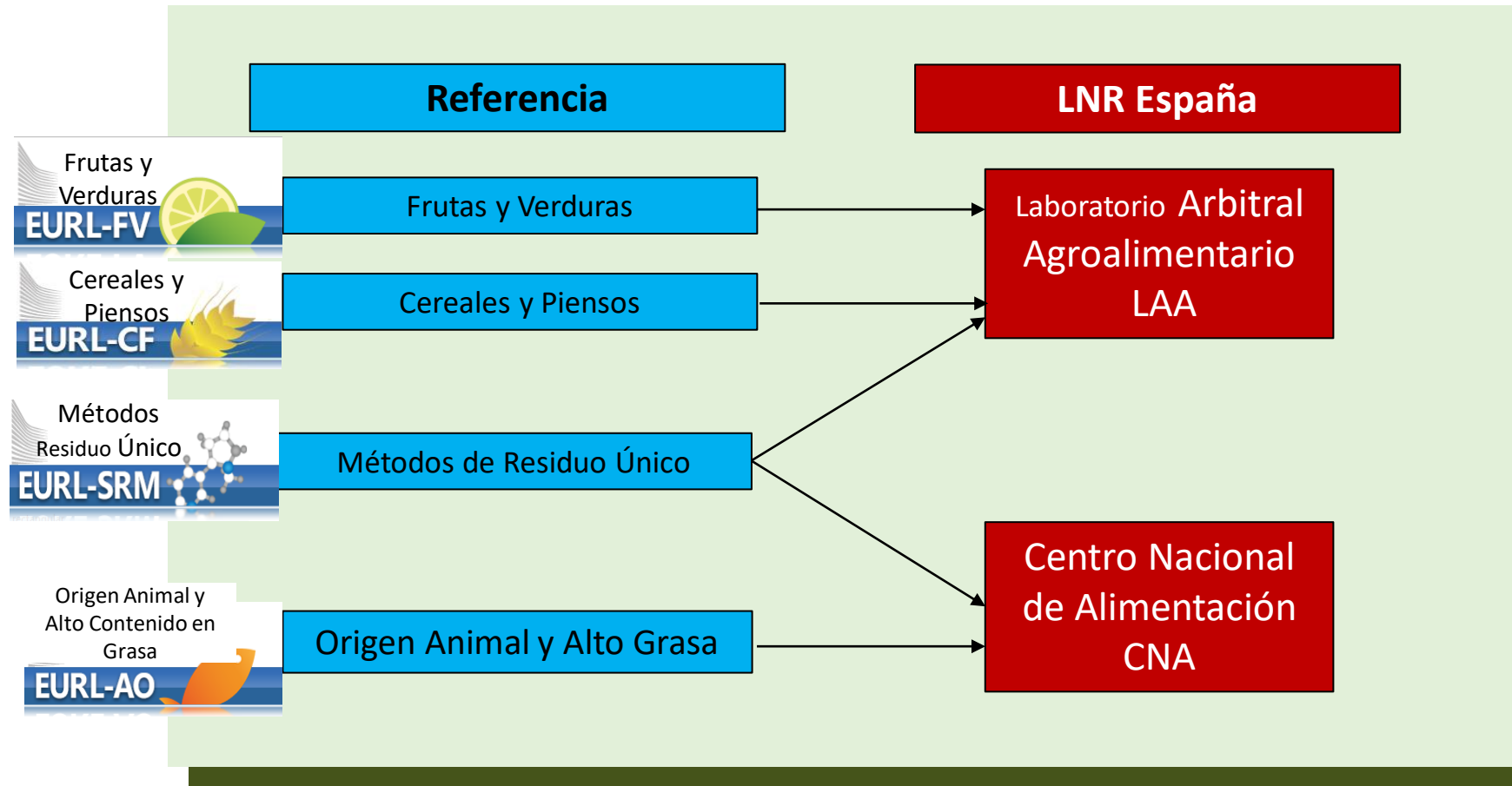


MINISTERIO
DE DERECHOS SOCIALES, CONSUMO
Y AGENDA 2030



50 ANIVERSARIO
CENTRO NACIONAL
DE ALIMENTACIÓN

LABORATORIOS NACIONALES DE REFERENCIA



LABORATORIOS EUROPEOS DE REFERENCIA



<https://www.eurl-pesticides-datapool.eu/ReferenceLabs/EuReferenceLabs>



MINISTERIO
DE DERECHOS SOCIALES, CONSUMO
Y AGENDA 2030



50 ANIVERSARIO
CENTRO NACIONAL
DE ALIMENTACIÓN

ACTIVIDADES REALIZADAS 2023

- Estudio prospectivo Ecológicos
- Participación en PTs:
 - EUPT-AO18 Miel
 - EUPT-SRM18 Miel
 - Otros, comerciales.
- Formación: alumnas de CFGS
- Reunión Grupo Trabajo Laboratorios de Análisis de Residuos de Plaguicidas 2023
- Asistencia a actividades organizadas por los EURLs:
 - Training EURL-AO
 - Training EURL-SRM
 - Workshop conjunto EURLs plaguicidas
- Asistencia técnico-analítica a los LCO
- Puesta a punto de los equipos GC-MS/MS
- Actualización de la base de datos EURL-DataPool

ACTIVIDADES REALIZADAS Y EN MARCHA 2024

- Puesta a punto de los nuevos equipos LC-MS/MS
- Participación en PTs:
 - EUPT-SRM19 uva
 - EUPT-AO19 músculo de bovino
 - ILS F-01 salmón
 - ILS Pyr-02 solución de piretroides;
- Formación: alumnado de CFGS
- Planificación de Estudio en miel 2025
- Participación en Training Workshop organizados por nuestros EURLs:
 - EURL SRM Workshop 2024 para NRL-SRMs (1-2/ julio), Fellbach (Stuttgart), Alemania
 - EURL AO Workshop and Training 2024 (8-10/octubre), Friburgo, Alemania
- Organización Reunión Grupo Trabajo Laboratorios de Análisis de Residuos de Plaguicidas 2024: después del verano.
- Actualización de los datos del EURL-DataPool

2.1.- ACTUALIZACIÓN DE LOS DATOS DEL EURL-DATAPOOL

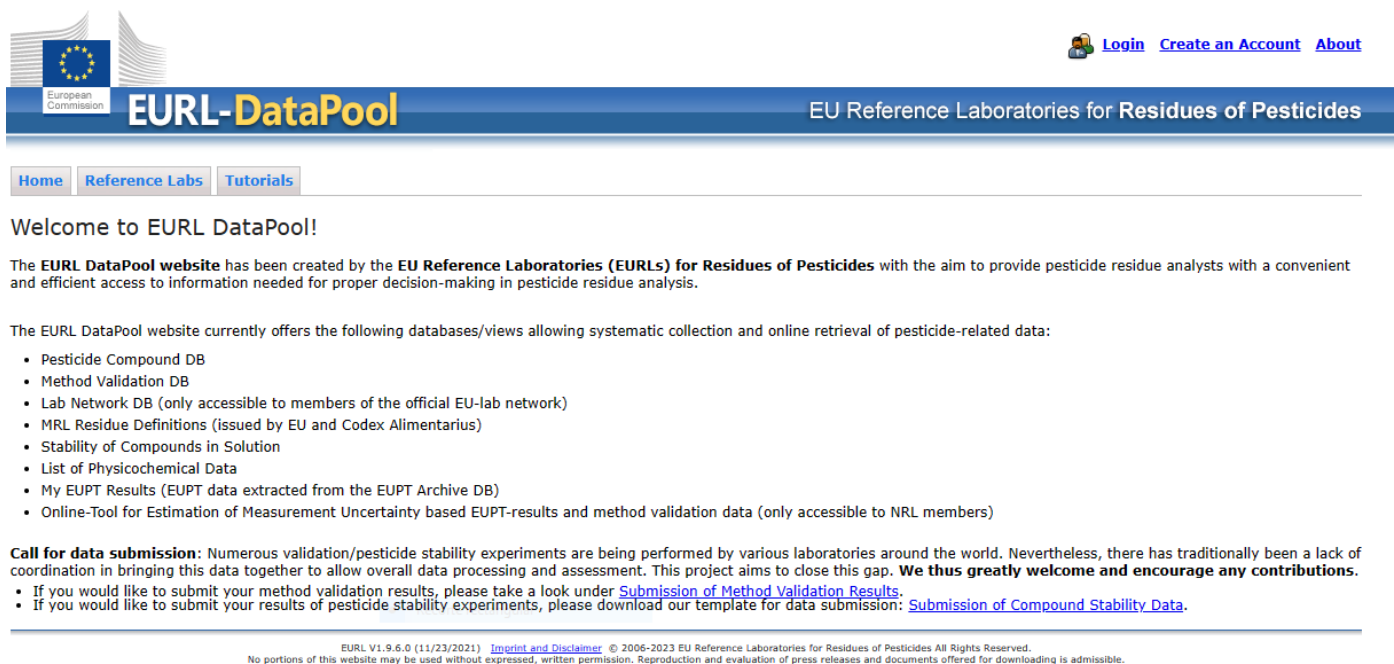
2.2.- ENSAYOS DE INTERCOMPARACIÓN ORGANIZADOS POR LOS EURL DE PLAGUICIDAS (EUPTs)

2.3.- REUNIONES DEL GRUPO DE TRABAJO DE LABORATORIOS DE ANÁLISIS DE RESIDUOS DE PLAGUICIDAS EN ALIMENTOS Y PIENSOS

2.1.- ACTUALIZACIÓN DE LA BASE DE DATOS EURL-DataPool

EURL-DataPool

<https://www.eurl-pesticides-datapool.eu/>



The screenshot shows the EURL-DataPool website. At the top, there is a header with the European Commission logo on the left, the text "EURL-DataPool" in the center, and "EU Reference Laboratories for Residues of Pesticides" on the right. Below the header, there are navigation links: "Home", "Reference Labs", and "Tutorials". The main content area starts with a "Welcome to EURL DataPool!" message. Below this, a paragraph states that the website was created by the EU Reference Laboratories (EURLs) for Residues of Pesticides to provide pesticide residue analysts with convenient and efficient access to information. A list of databases/views is provided, including Pesticide Compound DB, Method Validation DB, Lab Network DB, MRL Residue Definitions, Stability of Compounds in Solution, List of Physicochemical Data, My EUPR Results, and an Online-Tool for Estimation of Measurement Uncertainty. A "Call for data submission" section follows, encouraging contributions and providing links for submission. At the bottom, there is a footer with the URL V1.9.6.0 (11/23/2021), a link to the Imprint and Disclaimer, and copyright information for 2006-2023.

European Commission

EURL-DataPool

EU Reference Laboratories for Residues of Pesticides

[Home](#) [Reference Labs](#) [Tutorials](#)

Welcome to EURL DataPool!

The **EURL DataPool website** has been created by the **EU Reference Laboratories (EURLs) for Residues of Pesticides** with the aim to provide pesticide residue analysts with a convenient and efficient access to information needed for proper decision-making in pesticide residue analysis.

The EURL DataPool website currently offers the following databases/views allowing systematic collection and online retrieval of pesticide-related data:

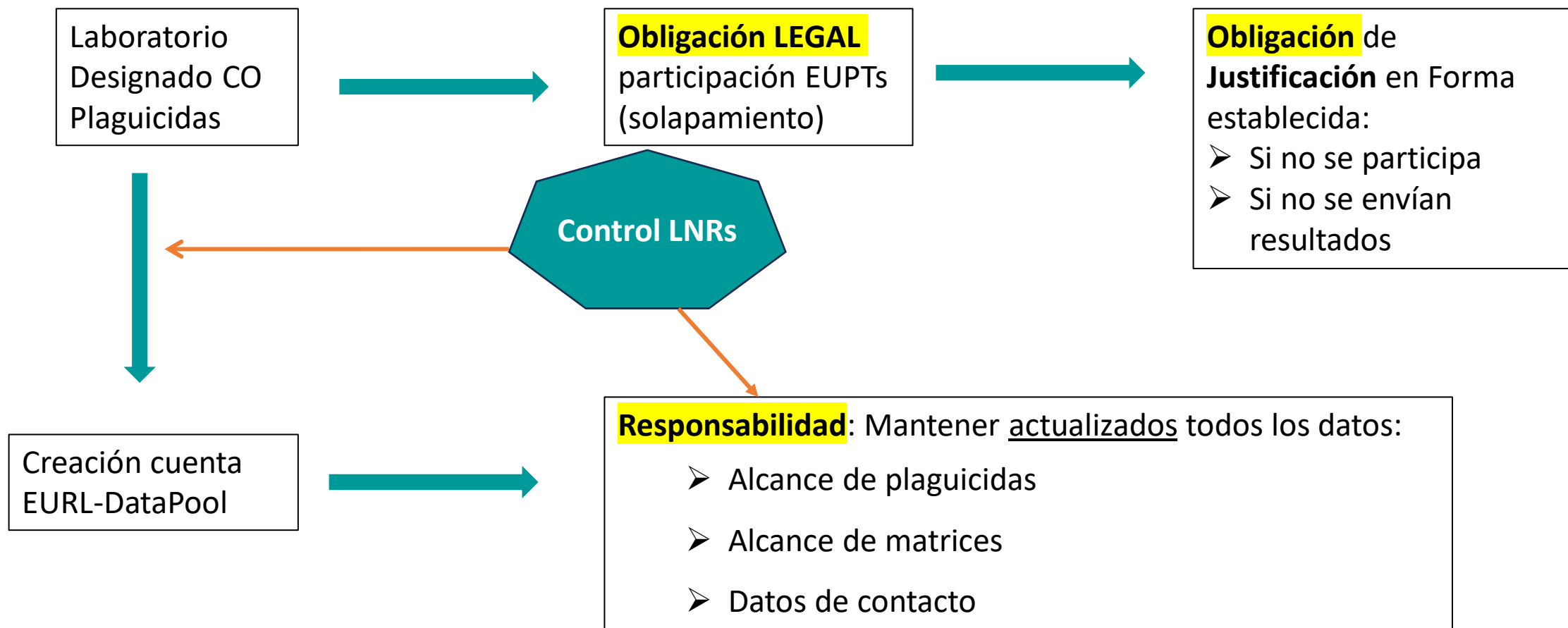
- Pesticide Compound DB
- Method Validation DB
- Lab Network DB (only accessible to members of the official EU-lab network)
- MRL Residue Definitions (issued by EU and Codex Alimentarius)
- Stability of Compounds in Solution
- List of Physicochemical Data
- My EUPR Results (EUPR data extracted from the EUPR Archive DB)
- Online-Tool for Estimation of Measurement Uncertainty based EUPR-results and method validation data (only accessible to NRL members)

Call for data submission: Numerous validation/pesticide stability experiments are being performed by various laboratories around the world. Nevertheless, there has traditionally been a lack of coordination in bringing this data together to allow overall data processing and assessment. This project aims to close this gap. **We thus greatly welcome and encourage any contributions.**

- If you would like to submit your method validation results, please take a look under [Submission of Method Validation Results](#).
- If you would like to submit your results of pesticide stability experiments, please download our template for data submission: [Submission of Compound Stability Data](#).

EURL V1.9.6.0 (11/23/2021) [Imprint and Disclaimer](#) © 2006-2023 EU Reference Laboratories for Residues of Pesticides All Rights Reserved.
No portions of this website may be used without expressed, written permission. Reproduction and evaluation of press releases and documents offered for downloading is admissible.

2.1.- ACTUALIZACIÓN DE LA BASE DE DATOS EURL-DataPool



EURL | Residues of Pesticides

Sample Types

https://www.eurl-pesticides-datapool.eu/Member/SampleType/Skills

Logout

My Profile

About

EURL-DataPool

EU Reference Laboratories for Residues of Pesticides

Home

Compound Data

Regulatory

myLab

myNRL Network

Reference Labs

Tutorials

Contact Data

NRL Contact Points

SRM Pinboard

Analytical Capabilities

EUPTs

My Method Validation Data

Edit Individual Pesticides & Check myScope here

Click on the button "Edit" in column "Pesticide Scope" to enter/change individual compounds within the pesticide scope of your lab.

Click on the button "Check" in column "Check myScope" to compare your pesticide scope against the compounds entailed in the EU control programs (MACP, WD) or against the PeRL (Pesticide Ranking List developed by EURL-SRM).

Pesticide Scope	Check mySco...	Sample Type	Control Program/Activity	Analyzing on Be...	Activity Status	
EditCompounds	ViewDetails	Honey	Official Control Program (MACP; national; regional)	Spain	Active	C
EditCompounds	ViewDetails	Food of animal origin (exc. honey)	1793-Activity	Spain	Active	C
EditCompounds	ViewDetails	Food of high fat content (non animal origin)	889-Activity	Spain	Active	C
			Pre-Harvest Controls			
			NRL-Activity (no routine samples)			
			EURL-Activity			
			Control of Feed Ingredients			
			Other Activities			

1

1 - 3 of 3 items

EURL V1.9.17.0 (3/15/2024)

Imprint and Disclaimer

© 2006-2024 EU Reference Laboratories for Residues of Pesticides All Rights Reserved.

No portions of this website may be used without expressed, written permission. Reproduction and evaluation of press releases and documents offered for downloading is admissible.

50 ANIVERSARIO

CENTRO NACIONAL

DE ALIMENTACIÓN

Administración General del Estado

ÚLTIMA HORA

16:10

27/05/2024

Clasificación de las Actividades:

- Official control Program (MACP, national, regional)
- 1793-Activity: [Sanidad Exterior](#)
- 889-Activity: [Control Productos Ecológicos](#)
- Pre-Harvest controls
- NRL-Activity (no routine simples)
- EURL-Activity
- Control of Feed Ingredients
- Other activities

Sample types*:

- FV
- Cereals
- Feedingstuffs
- Food of animal origin (exc. Honey)
- Food of high fat content (non animal origin)
- Honey
- Baby food
- Spices, tea and similar matrices
- Analyzing Pesticide Residues (other)
- Copper compounds (FV)
- Copper compounds (AO)

2.2.- PARTICIPACIÓN EN LOS EUPTs

La **obligación LEGAL** de participación en EUPTs emana de:

- Art. 38 (2) del **Reglamento (UE) No. 2017/625**.
- Art. 28 (3) del **Reg. (EC) No. 2005/396** (para todos los LCO que analizan Residuos de Plaguicidas en el marco de los controles oficiales de alimentos y piensos).
- Art. 101 (1)(a) del **Reglamento (EU) No. 2017/625** (para todos los LNR)

Todos los LNR y LCO cuyo ámbito de actuación solape con el EUPT organizado (FV, CF, AO, SRM).

Cada EURL → Un EUPT/año. En 2024:

- EUPT-FV26: Plátano.
- EUPT-CF18: Paja de trigo.
- EUPT-AO19: Músculo de bovino
- EUPT-SRM19: Uva

Adicionalmente, otros. Ejemplos*:

- EUPT-FV-**SM**16 plátano (2024)
- EUPT-FV-**SC**07 café (2024)
- EUPT-AO-BF1: Infant Formula (2022)
- **ILS** F-01 Salmón (2024)
- **ILS** Pyr-02: solución de piretroides (2024).

PROTOCOLOS EUPTs:

➤ Condiciones generales de **todos** los EUPTs:
[PROTOCOLO GENERAL](#) (edición en vigor)

➤ **Cada** EUPT: **PROTOCOLO ESPECÍFICO**
(particularidades: Target list, calendario, Informe resultados, etc.). Se crean sitios web para cada uno, por ejemplo: [EUPT-AO19 \(músculo de bovino\)](#).

RESUMEN

1. OBLIGACIÓN DE **PARTICIPAR** EUPTs.
2. Si no se puede participar: OBLIGATORIO **JUSTIFICAR** EL MOTIVO.
3. Si no se puede ENVIAR EL INFORME: OBLIGATORIO **JUSTIFICAR** EL MOTIVO.
4. Estar pendientes de los avisos y en todo caso estar pendientes de la página <https://www.eurl-pesticides.eu/docs/public/home.asp?LabID=100&Lang=EN>
5. Mantener **ACTUALIZADOS** datos en EURL-DataPool:
 - a. Alcance de matrices
 - b. Alcance de Plaguicidas
 - c. **Datos de contacto** (jubilaciones, traslados, bajas, etc.)
 - d. Tipo de Actividad (MACP, 889-Activity, etc.)
 - e. Estado de dicha Actividad (VºBº LNR: Active, Activity closed, etc.)
6. Cumplir **PLAZOS**.

2.3.- REUNIÓN GRUPO DE TRABAJO DE LABORATORIOS DE ANÁLISIS DE RESIDUOS DE PLAGUICIDAS

Madrid, 4 de octubre de 2023

- **Formato híbrido:** Presencial (31)/ Online (57).
- **Participantes:** 42 LCO.
- **Organizadores:** CNA/ LAA
- **Ponentes:**
 - Carmen Ferrer Amate (EURL-FV Almería):** *Problemas específicos del análisis de residuos de plaguicidas.*
 - Noelia Loro Martín-Gil (AESAN):** *LMR, factor de pelado y factor de procesado. El caso de las cucurbitáceas de piel no comestible y la flonicamida.*
 - Miriam Martínez Suárez (CNA):** *EPRW 2022 (Bolonía)*
 - Ana Lozano (LAA)/ Sergio Robredo (CNA)**
- **Discusión** sobre los cambios de la nueva versión del documento SANTE
- **Resultados de la encuesta:** temas planteados por los laboratorios. Actualización de la información facilitada por los laboratorios.



REUNIÓN DEL GT LABORATORIOS DE ANÁLISIS DE RESIDUOS DE PLAGUICIDAS

AGENDA

10:00 - 10:20H	Bienvenida y Presentación de los asistentes <i>Ana María López-Santacruz Serraller</i> <i>Directora del Centro Nacional de Alimentación.</i> <i>Francisco Fernández-Gayol Pérez</i> <i>Coordinador de Área de Laboratorios Agroalimentarios del MAPA</i> <i>Ana Lozano Fernández</i> <i>Responsable del Departamento de Residuos del Laboratorio Arbitral Agroalimentario (LAA)</i> <i>Sergio Robredo Buces</i> <i>Responsable Técnico del Servicio de Plaguicidas del Centro Nacional de Alimentación (CNA)</i>
10:20 - 10:35H	LMR, factor de pelado y factor de procesado. El caso de las cucurbitáceas de piel no comestible y la Flonicamida <i>Noelia Loro Martín Gil</i> <i>Subdirección General de Gestión de la Seguridad Alimentaria, AESAN-OA</i>
10:35 - 11:25H	Problemas específicos en el análisis de residuos de plaguicidas en alimentos de origen vegetal <i>Carmen Ferrer Amate</i> <i>Codirectora del Laboratorio de Referencia Europeo de Análisis de Residuos de Plaguicidas de Frutas y Verduras (EURL-FV)</i>
11:25 - 11:45H	Discusión sobre los cambios de la nueva versión del documento SANTE <i>Ana Lozano Fernández</i> <i>Responsable del Departamento de Residuos del Laboratorio Arbitral Agroalimentario (LAA)</i> <i>Sergio Robredo Buces</i> <i>Responsable Técnico del Servicio de Plaguicidas del Centro Nacional de Alimentación (CNA)</i>
11:45 - 12:15H	Pausa para el café
12:15 - 14:30H	Comentarios sobre la encuesta. Temas propuestos por los laboratorios Actualización de la información aportada por los EURL <i>Ana Lozano Fernández</i> <i>Responsable del Departamento de Residuos del Laboratorio Arbitral Agroalimentario (LAA)</i> <i>Sergio Robredo Buces</i> <i>Responsable Técnico del Servicio de Plaguicidas del Centro Nacional de Alimentación (CNA)</i>

Sala 109 AESAN, C/ Alcalá, 56 Madrid

INFORME DE LA REUNIÓN DEL GRUPO DE TRABAJO DE LABORATORIOS DE ANÁLISIS DE RESIDUOS DE PLAGUICIDAS

Fecha: 4 octubre 2023

Hora: 10.00 h

Lugar: Agencia Española de Seguridad Alimentaria y Nutrición.

ASISTENTES

En Madrid, a las diez horas cinco minutos del día cuatro de octubre de dos mil veintitrés y en la Sala 109 de la Agencia Española de Seguridad Alimentaria y Nutrición (AESAN), sita en la calle Alcalá, 56 de Madrid, se reunió el Grupo de Trabajo de Laboratorios de Análisis de Residuos de Plaguicidas.

Asistieron a la reunión las personas que se relacionan en la tabla adjunta de este apartado, actuando como coordinadores Ana Lozano Fernández y Sergio Robredo Buces, representantes del Laboratorio Arbitral Agroalimentario (LAA) del Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación y del Centro Nacional de Alimentación (CNA) del Ministerio de Consumo, respectivamente.

La convocatoria de esta reunión se encuadra dentro de las actuaciones que desarrollan ambos laboratorios, como Laboratorios Nacionales de Referencia (LNR) para análisis de residuos de plaguicidas en las cuatro referencias existentes a escala de la UE: FV (frutas y verduras), CF (cereales y piensos), AO (alimentos de origen animal y productos con alto contenido en grasa) y SRM (métodos para residuo único), según el listado de la Dirección General de Salud y Seguridad Alimentaria (DG SANTE) de la Comisión Europea.

En primer lugar, tomó la palabra la Directora del CNA, Dña. Ana María López-Santacruz Serraller, dando la bienvenida a todos los asistentes y llevando a cabo la introducción a este acto, indicando que en la reunión participaban casi 100 personas representando a unos 50 laboratorios de las cuatro redes europeas anteriormente indicadas. Explicó, también que, en 2022 se llevó a cabo una optimización de recursos de los laboratorios, por lo que se han reestructurado las referencias de los LNR, quedando distribuidas de la siguiente forma. El LAA es responsable en exclusiva de las referencias FV y CF; el CNA lo es en exclusiva en AO y la referencia SRM continúa compartida al 50% entre los dos laboratorios.

A continuación, tomó la palabra, Dña. Guila Gómez Romero (Directora Adjunta del Laboratorio Arbitral Agroalimentario) agradeciendo al CNA la organización del acto en la sede de AESAN y a Carmen Ferrer Amate por su presencia en representación del EURL-FV.

Seguidamente, se procedió a tratar los diferentes asuntos que figuran en el Orden del día.

angular

1



MUCHAS GRACIAS



MINISTERIO
DE DERECHOS SOCIALES, CONSUMO
Y AGENDA 2030



agencia
española de
seguridad
alimentaria y
nutrición



50 ANIVERSARIO
CENTRO NACIONAL
DE ALIMENTACIÓN

*Cuidando de ti
desde el laboratorio*



Centro
Nacional de
Alimentación



Training EURL-AO 2023

Mónica Melero

*Servicio Residuos de
Plaguicidas en Alimentos*

JORNADAS DE REFERENCIA CNA
4 y 5 JUNIO 2024



MINISTERIO
DE DERECHOS SOCIALES, CONSUMO
Y AGENDA 2030



agencia
española de
seguridad
alimentaria y
nutrición



50 ANIVERSARIO
CENTRO NACIONAL
DE ALIMENTACIÓN



TRAINING OCTOBER 2023

Programme:

- Extraction and Clean up for LC amenable pesticides (sample preparation).
- Methods for GC amenable pesticides (sample preparation).
- Evaluation of residue findings in food of animal origin.
- LC-MS/MS Measurement: QACs and chlorate.
- GC-MS/MS Measurement: challenges.
- Validation according to SANTE/11312/2021.

EUROPEAN UNION REFERENCE LABORATORY

PESTICIDE RESIDUES IN FOOD OF ANIMAL
ORIGIN & COMMODITIES WITH HIGH FAT CONTENT

State Institute for Chemical and
Veterinary Analysis (CVUA) de Friburgo
de Brigobia (Alemania)



Extracción para plaguicidas susceptibles de análisis por LC

Matrices

Fórmula infantil

Hígado

Carne de cerdo

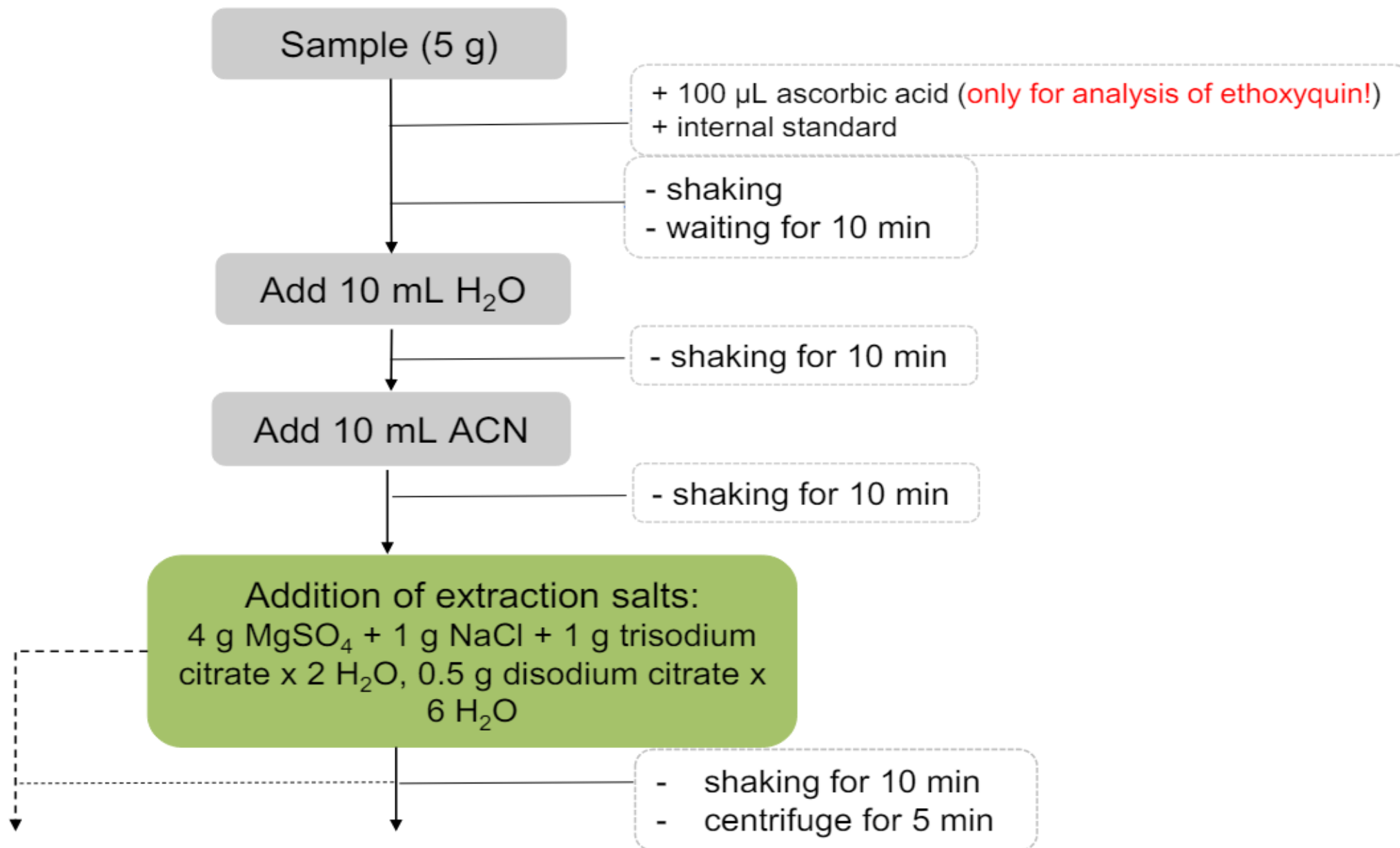
Grasa de cerdo

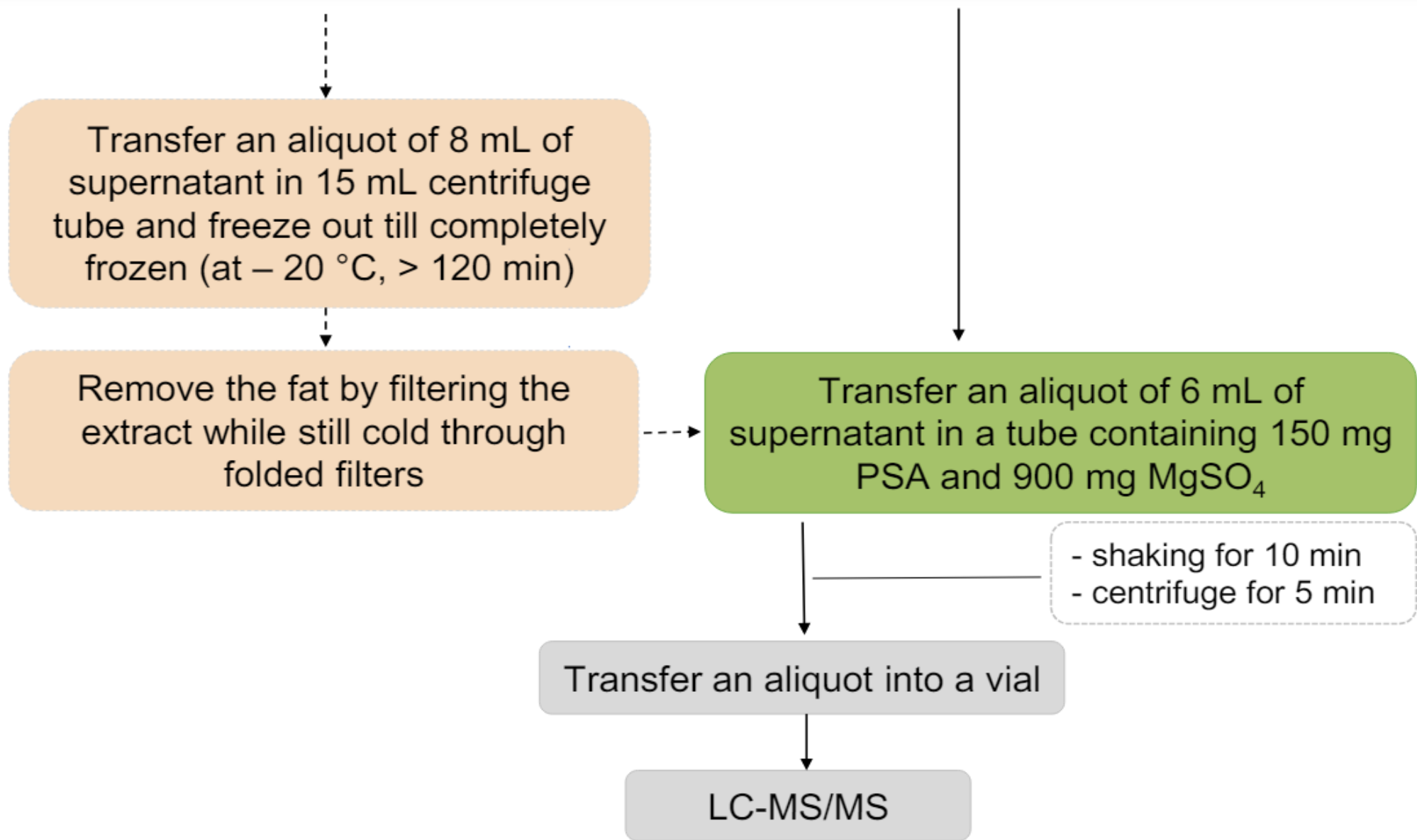
Plaguicidas

- Alcance de más de 300 plaguicidas.
- **QACs.** 



QuEChERS/QuOil





QuPPe

- **Quick Polar Pesticides.**
- Para analitos polares.
- Desarrollado por el EURL SRM entre 2006 y 2008.
- Validado para más de 50 plaguicidas altamente polares y sus metabolitos en multitud de matrices.

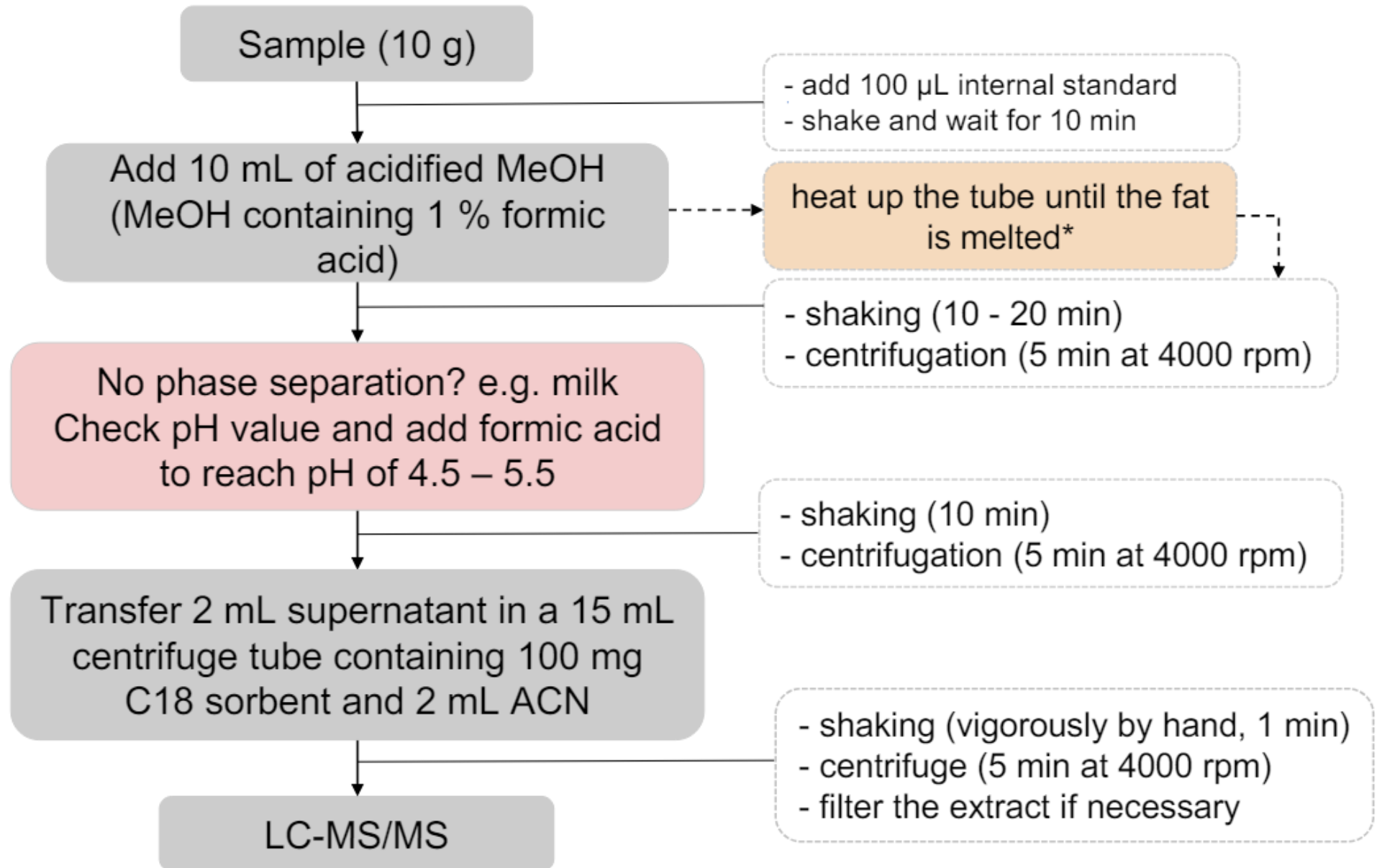
Fórmula infantil

Hígado

Leche

- 
- **Clorato y perclorato.**
 - Metilquat y paraquat.
 - Glifosato.





*fatty matrices

Quaternary Amonium Compounds (QAC)

- También conocidos como “quaternary amonium cations” o “quats”.
- Comercialmente se encuentran como sales de Cloro o de Bromo.

- **Propiedades:**

- ✓ Compuestos iónicos.
- ✓ Solubles en agua.
- ✓ Térmicamente inestables.
- ✓ QACs que tienen una cadena alquílica larga son sustancias tensoactivas.

- **Usos:**

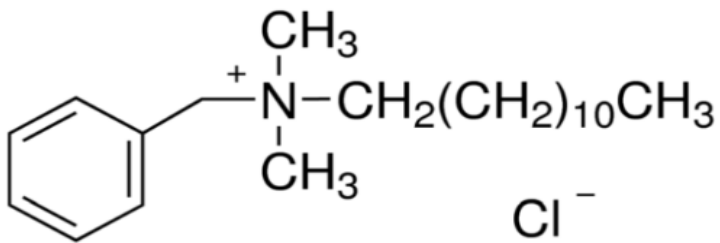
- ✓ Biocida
- ✓ Protector de plantas.
- ✓ Cuidado personal



Quaternary Amonium Compounds (QAC)

BAC

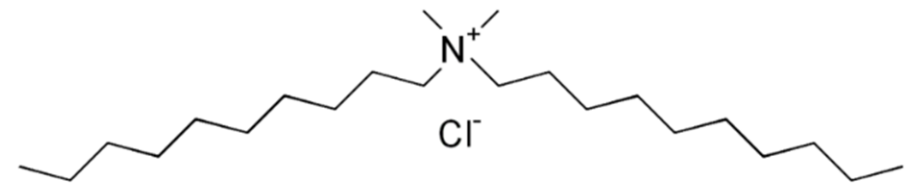
- Alkyldimethylbenzylammonium chlorides.
- Tienen varias cadenas alquílicas de diferente longitud (C8- C18).
- Las asociadas a mayor capacidad biocida son las C12-C14.



BAC n-C₁₂

DDAC

- Dialkyldimethylammonium salts.
- Las cadenas típicas son C8, C10 y C12.
- >90% de la mezcla es C10.



DDAC n-C₁₀

Quaternary Amonium Compounds (QAC)

Fuentes de QACs en alimentos:

- Origen vegetal: tratamientos post-cosecha, lavado...
- Origen animal:
 - ✓ **Lácteos**: desinfectar tanques, tuberías, máquinas.
 - ✓ Acuicultura: bactericida, alguicida (BAC).
 - ✓ Apicultura: tratamiento de enfermedades (BAC).



Quaternary Amonium Compounds (QAC)

Fuentes de contaminación en laboratorios:

- Productos de limpieza, productos cuidado personal de los técnicos.
- Procesado de la muestra (equipos, manos).
- Extracción: disolventes, consumibles.
- Análisis: fase móvil.

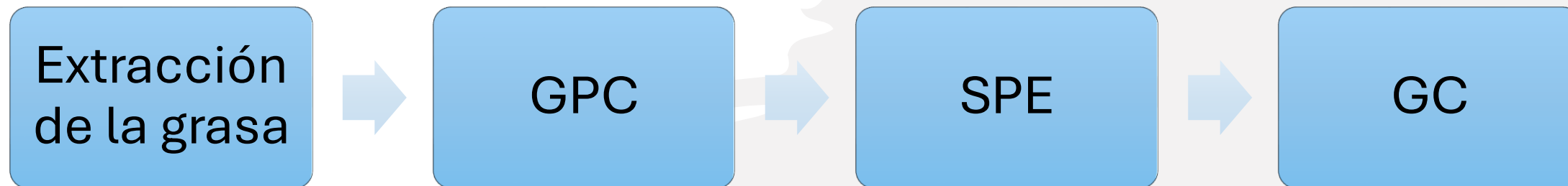
Gestión de la contaminación en el equipo LC:

- Columna trampa.
- Colocada antes de la válvula de inyección.



Métodos de extracción para plaguicidas apolares por GC-MS/MS

- EN1528



- Elevada cantidad de disolventes.
- Elevado tiempo.
- Requiere experiencia.



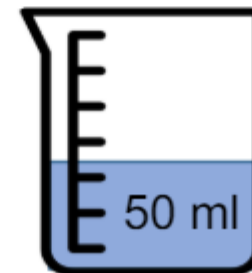
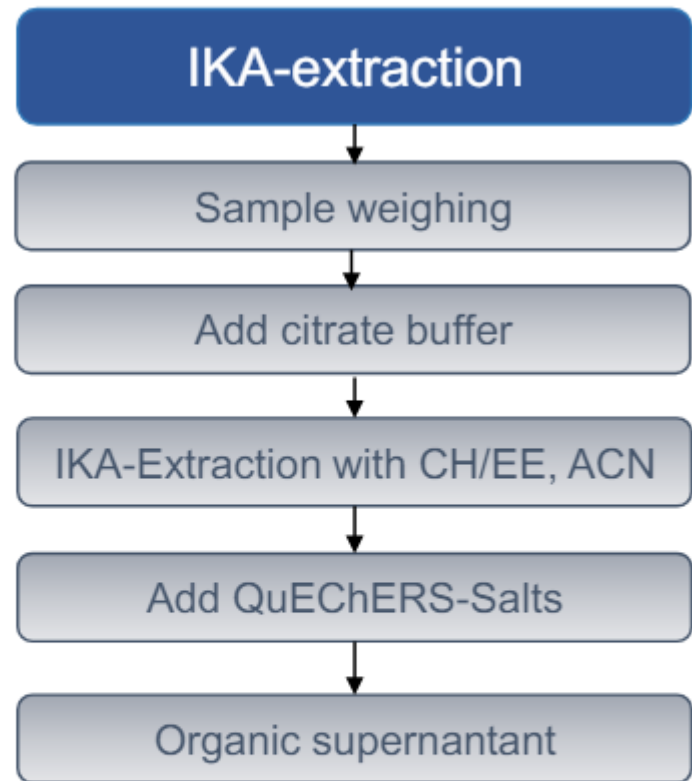
MÉTODO EN 1528 AUTOMATIZADO

- Extracción de la grasa:

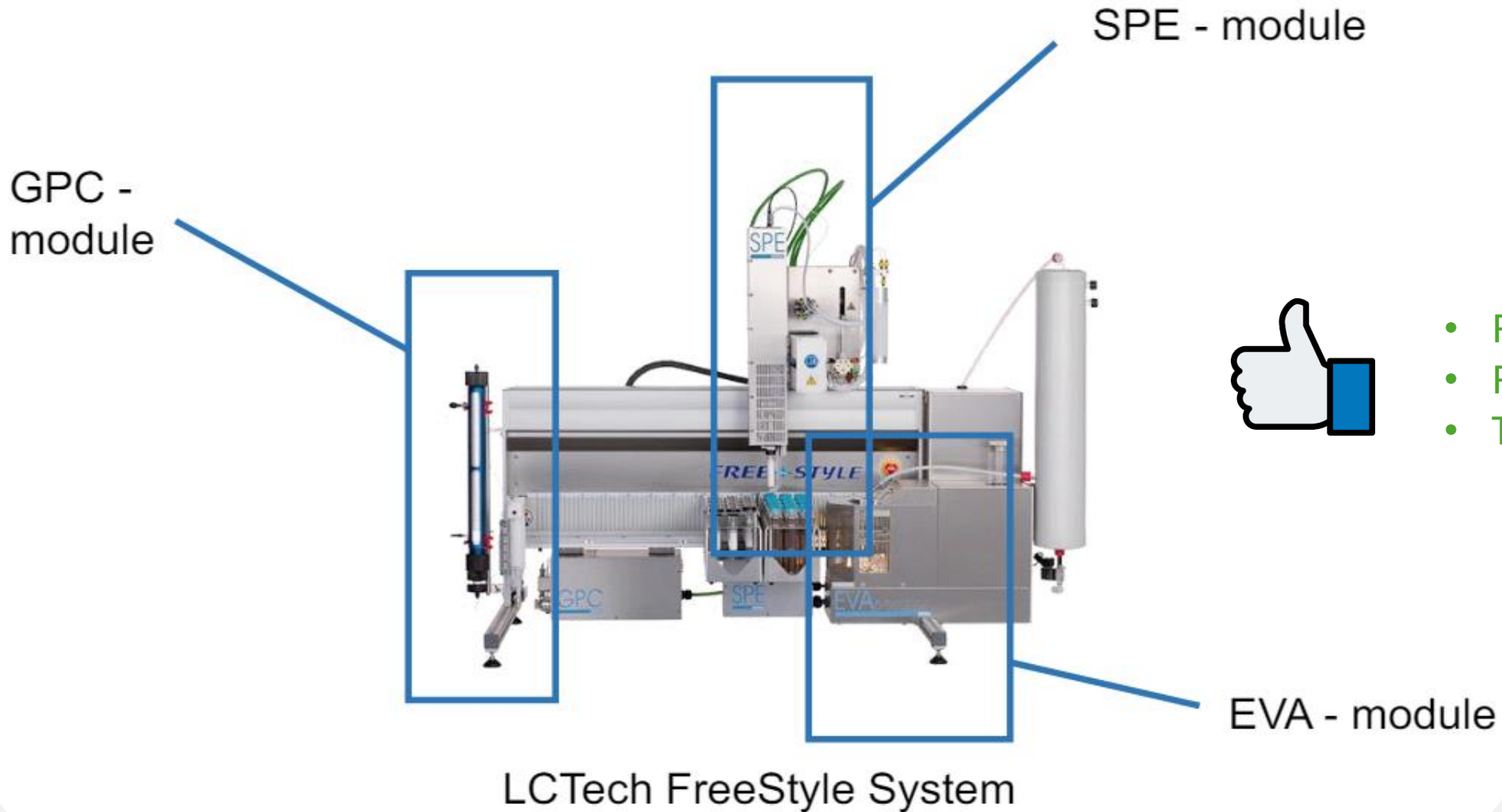


IKA Ultra Turrax Tube Drive

40 min



MÉTODO EN 1528 AUTOMATIZADO



- Reduce el tiempo.
- Reduce disolventes.
- Trabaja en continuo.

Retos en GC-MS/MS

Inyección:

- Degradación: ej. DDT en DDE.
- Pérdida de analitos.
- Interferencias con la matriz.
- Fugas.
- Liner sucio o equivocado.

Separación:

- Conversión en isómeros.
- tR movidos.
- Interferencias con la matriz.
- No separación de picos.
- Pérdida de calidad en la separación.

Posibles soluciones:



Deriva

Backflush

Consulta
Database

Calibración
sobre matriz

Protectores de
analito

Estándares
marcados
isotópicamente

Protectores de analitos

- Problemas como las colas de los picos o la descomposición de compuestos están relacionados con los sitios activos que se encuentran en el equipo de GC.
- Cambiar el liner o cortar el inicio de la columna son solo soluciones temporales.
- Para que el uso de protectores de analito sea efectivo deben de añadirse en concentraciones muy superiores a los analitos.
- Estos protectores funcionan enmascarando estos sitios activos.
- Cuanto más larga es la columna mayor es la diferencia entre usar los PA o no usarlos.

Protectores de analitos



- Reduce las colas y la degradación en el inyector.
- Mejora los datos de validación.



- La columna sufre al usar estos PA.
- Una vez usas los PA conviene utilizarlos siempre.



Retos en GC-MS/MS

Evaluación:

Piretroides

- Recuperaciones muy altas.
- Cuanto más vieja es la columna, peores son las recuperaciones.
- Las masas más altas son las que suelen dar mejores resultados.

Cipermetrina y ciflutrina:

- 4 picos en el cromatograma.
- A veces los picos se superponen o no se diferencian bien.
- Recomendado integrar los 4 picos juntos en lugar de por separado y calcular las sumas.



Retos en GC-MS/MS

Fluvalinato y fluvalinato *tau*:

- No pueden distinguirse entre ellos por masa o tR.
- Recuperaciones normalmente bajas.
- Se consiguen mejores recuperaciones utilizando μ SPE.

Lambda Cihalotrina:

- No se diferencia del isómero gamma.
- Recuperaciones normalmente bajas.



MUCHAS GRACIAS

plaguicidas-cna@aesan.gob.es



MINISTERIO
DE DERECHOS SOCIALES, CONSUMO
Y AGENDA 2030



50

50 ANIVERSARIO
CENTRO NACIONAL
DE ALIMENTACIÓN

*Cuidando de ti
desde el laboratorio*



TRAINING EURL-SRM 2023

Miriam Martínez Suárez

Servicio de Plaguicidas
CNA

JORNADAS DE REFERENCIA CNA
4 y 5 JUNIO 2024



MINISTERIO
DE DERECHOS SOCIALES, CONSUMO
Y AGENDA 2030



50 ANIVERSARIO
CENTRO NACIONAL
DE ALIMENTACIÓN

Programa EURL SRM Training

- Ditiocarbamatos (DTC's)
- Diquat, Paraquat
- Captan y Folpet
- DDAC y BAC
- Otros compuestos de interés



Fellbach (Stuttgart) 6-8 dic 2023



MINISTERIO
DE DERECHOS SOCIALES, CONSUMO
Y AGENDA 2030



agencia
española de
seguridad
alimentaria y
nutrición



50 ANIVERSARIO
CENTRO NACIONAL
DE ALIMENTACIÓN

Programa EURL SRM Training

- **Ditiocarbamatos (DTC's)**
- Diquat, Paraquat
- Captan y Folpet
- DDAC y BAC
- Otros compuestos de interés



Fellbach (Stuttgart) 6-8 dic 2023



MINISTERIO
DE DERECHOS SOCIALES, CONSUMO
Y AGENDA 2030



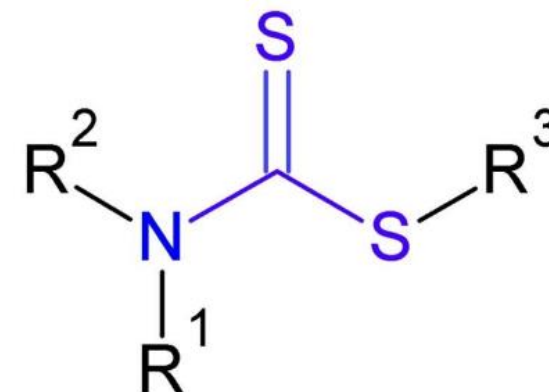
agencia
española de
seguridad
alimentaria y
nutrición



50 ANIVERSARIO
CENTRO NACIONAL
DE ALIMENTACIÓN

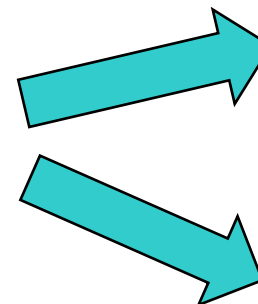
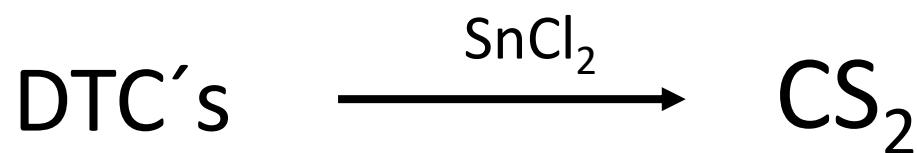
Ditiocarbamatos (DTC's)

- Los **Ditiocarbamatos (DTC's)** son un grupo de fungicidas y herbicidas de amplio espectro, económicos y de fácil uso.
- Químicamente son ésteres y sales de ácidos ditiocarbamáticos.
- Los LMR se expresan como **CS2** (producto de escisión)
- Otros productos de escisión: **ETU**, **EU** y **eBIC**
- Problemáticas analíticas: inespecificidad, tiempo, costes



Ditiocarbamatos (DTC's)

Método simplificado propuesto por el EURL-SRM:



GC/TQ con inyección HS



GC/TQ



Solubilidad y Estabilidad Sol. Patrón

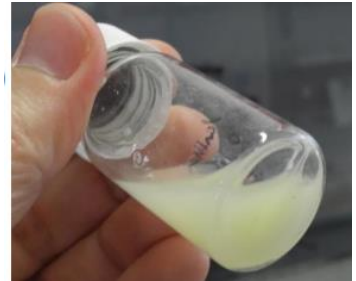
Partición en isooctano

Ditiocarbamatos (DTC's)

a) Preparación 0,2% Goma Xantana en 5% $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$

Caducidad en 4 semanas

Atención: burbujas → baño de ultrasonidos (< 1 min)



+ DTC



MINISTERIO
DE DERECHOS SOCIALES, CONSUMO
Y AGENDA 2030



50 ANIVERSARIO
CENTRO NACIONAL
DE ALIMENTACIÓN

Ditiocarbamatos (DTC's)

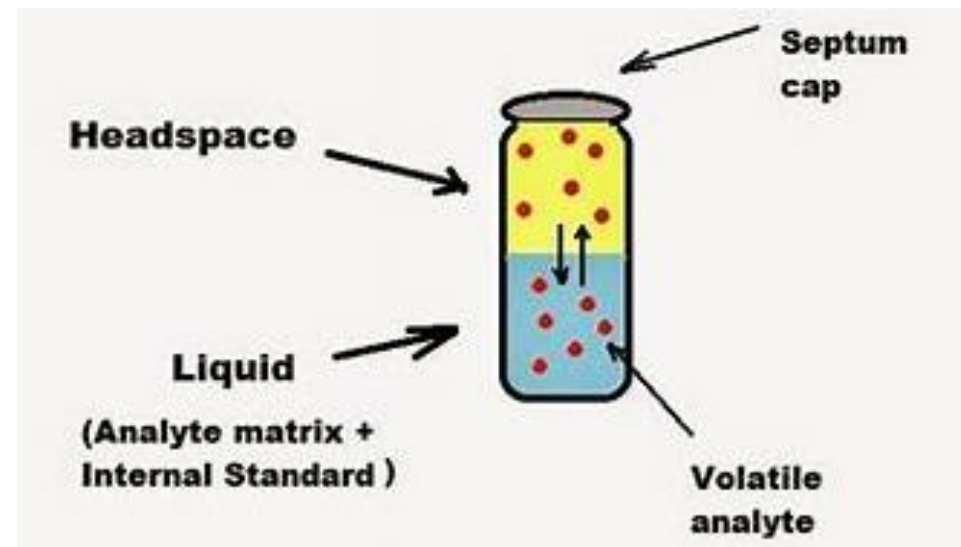
b) Preparación de Sol. Stock y rectas de calibrado DTC's

Conservación en refrigeración y oscuridad

Atención: pipeteo y contaminación

Solubilidad y Estabilidad

Metiram: 20 μ L KCl (saturada) para disolver



Viales GC: 1,5 mL



MINISTERIO
DE DERECHOS SOCIALES, CONSUMO
Y AGENDA 2030



50 ANIVERSARIO
CENTRO NACIONAL
DE ALIMENTACIÓN

Ditiocarbamatos (DTC's)

c) Preparación y Extracción muestras

Recepción y conservación muestras



1

10 g muestra
bajo/medio
contenido en grasa

2

10 mL isooctano
(trimetilpentano)

3

75 mL 0,1 M SnCl_2
en 4M HCl

4

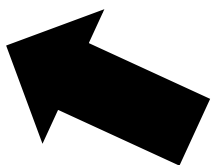
Baño con agitación
a 85 °C 3h

5

Enfriar a < 10°C

6

Transferir a viales
GC topacio de
capsuladora



MINISTERIO
DE DERECHOS SOCIALES, CONSUMO
Y AGENDA 2030



50 ANIVERSARIO
CENTRO NACIONAL
DE ALIMENTACIÓN

Ditiocarbamatos (DTC's)

d)Condiciones GC/TQ

**Isooctano entre tandas
analíticas**

**Identificación específica por
conversión y uso PI**

Instrument parameters	Conditions			
Injection volume	1 µL			
Injection temperature	200 °C (constant)			
Split	1:10			
Pre-column	HP-VOC Agilent (approx.. 1 m, 0.20 mm ID, 1.12 µm film thickness)			
Column	HP-VOC Agilent (30 m, 0.20 mm ID, 1.12 µm film thickness)			
Carrier gas and gas flow	Helium, 1.0 mL/min (constant flow)			
Oven temperature program	Rate (°C/min)	Temperature (°C)	Hold Time [min]	
	-	35	2	
	50	150	0	
	120	260	10	
Transfer Line temperature	250 °C			
Ion Source Temperature	250 °C			
Ion source mode and voltage	EI positive, 70 eV			
Acquired mass transitions (m/z)	Compound	Mass transitions and their MS-parameters		
		Q 1 (m/z)	Q 3 (m/z)	Collision Energy (V)
	Carbon disulfide (CS ₂)	76	44	40
		76	76	5
		78	46	40
		78	78	5
	Chloroform (Internal Standard)	85	49	40
		85	47	40



Programa EURL SRM Training

- Ditiocarbamatos (DTC's)
- **Diquat, Paraquat**
- Captan y Folpet
- DDAC y BAC
- Otros compuestos de interés



Fellbach (Stuttgart) 6-8 dic 2023



MINISTERIO
DE DERECHOS SOCIALES, CONSUMO
Y AGENDA 2030



50 ANIVERSARIO
CENTRO NACIONAL
DE ALIMENTACIÓN

Diquat y PQ

- El Diquat y el Paraquat son herbicidas permanentes dicatiónicos muy polares.
- Se emplea el *Método rápido para plaguicidas polares QuPPe (QuEChERS adaptado)*
- Uso de PI: *Diquat D8 Y Paraquat D8 (IL-IS) mix . No D4*
- Iones formados en la fuente ESI
- Mejoras del método: **añadir 10 mL de una mezcla 1:1 de metanol + HCl acuoso 0,1M a analítica ajustada con agua + baño maría con agitación a 80 °C durante 15 minutos.**



Diquat y PQ

a) Extracción de muestras

Pesar x g muestra

Muestras secas (cereales, oleaginosas, frutos secos) $5g \pm 0,05$

Patatas: $10g \pm 0,01$

Espicias: $2g \pm 0,02$

Ajustar contenido H₂O a 10 mL

Muestras secas (cereales, oleaginosas, frutos secos) $5g \pm 0,05$

Patatas: $10g \pm 0,01$

Espicias: $2g \pm 0,02$

10 mL HCl/Metanol 1M

*200 μ L PI → Diquat D8 Y
Paraquat D8 (IL-IS) mix
20 μ g/mL*

Agitar 15 min en agitador mecánico



MINISTERIO
DE DERECHOS SOCIALES, CONSUMO
Y AGENDA 2030



50 ANIVERSARIO
CENTRO NACIONAL
DE ALIMENTACIÓN

Diquat y PQ

a) Extracción de muestras

Congelar 30 min a -80 o >90 min a -20

Centrifugar inmediatamente a 3000g 5 min (>10.000 g preferiblemente y refrigeración)

Eliminación proteínas y lípidos. Transferir 2 mL del extracto:

a) Semillas oleaginosas, frutos secos:

2 mL ACN + 100mg C18

b) Legumbres y cereales:

2 mL ACN Agitar durante 1 min y opcional centrifugar a > 3000g 5 min

Filtrar el sobrenadante a viales LC
(usar jeringas de 0,2µm)

LC-MS/MS



Diquat y PQ

a) Condiciones LC –MS/MS

- **Método:** “Quats&Co. Obelisc R” Sciex API 5500 QTrap ESI(+)
- Modo de ionización: ESI positivo
- Columna/temperatura: Obelisc R 2.1 x 150 mm 5 μm 100 Å (SIELC; OR-21.150.0510); 40°C o Agilent SC-ILIC
- *Pre-filtros:* Supelco column saver 2.0 μm Filter
- *Pre-column:* Obelisc R 2.1 x 10 mm 5 μm (SIELC; OR-21. G.0510)

Eluyente A 20 mmol NH₄-fórmico en agua (ajustar a pH 3 con ácido fórmico)

Eluyente alternativo: 50 mmol NH₄-formato en agua ajustado a pH3 con ácido fórmico.

Eluyente B ACN

% A	Flujo (mL/ min)	Tiempo (min)
20	0,4	0
80	0,4	4
80	0,4	12
20	0,4	12,1
20	0,4	20

Diquat y PQ

a) Condiciones LC –MS/MS

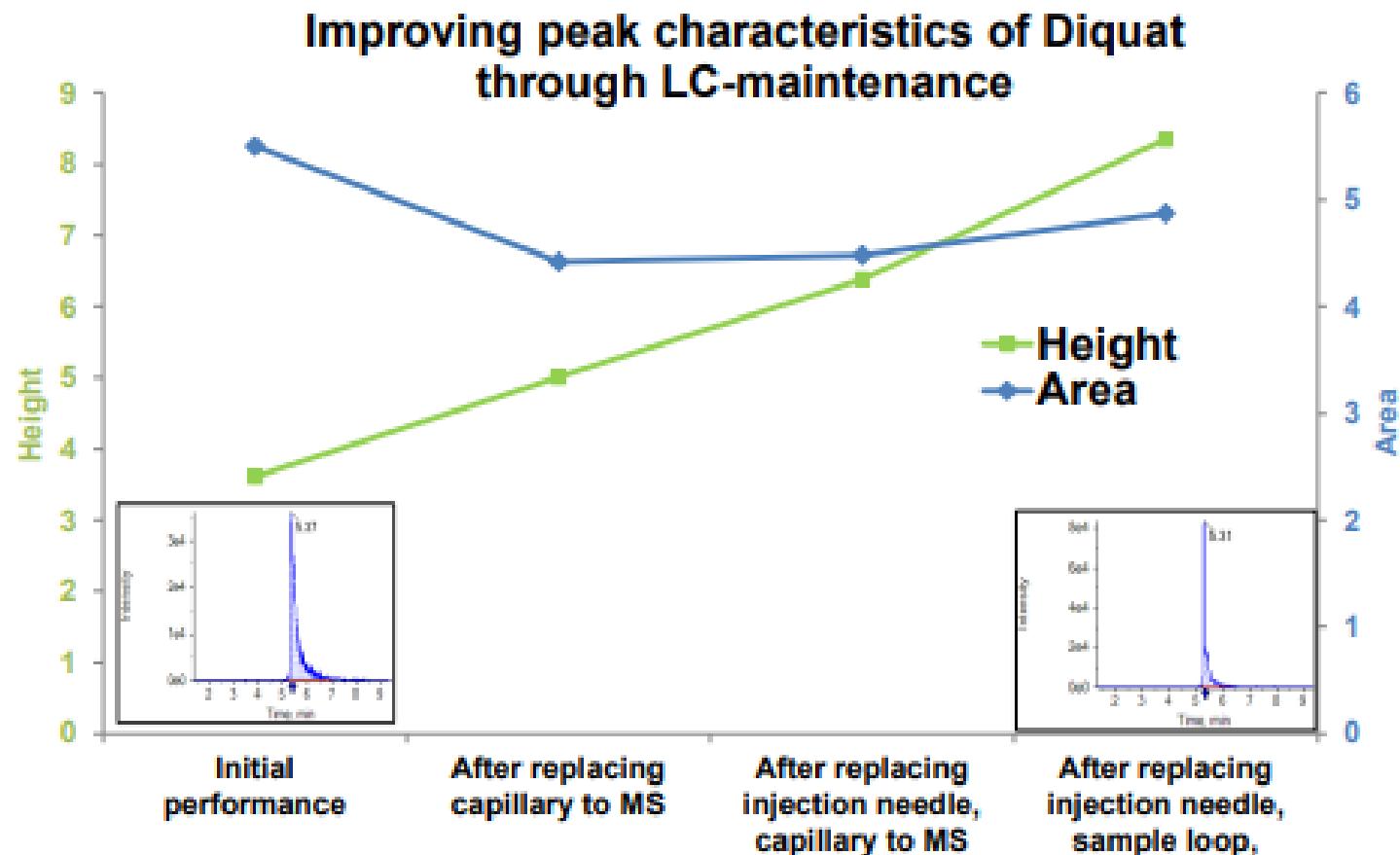
- *Volumen de inyección: 10 μ L*
- *Transiciones*

Diquat: 92/84, 183/157, 92/157

Diquat-D8 (IL-LIS): 96/88, 191/165

Paraquat 186/171, 93/171, 93/77

Paraquat-D8 (IL-LIS): 194/179, 97/179



D. Mack, L. Moser, A. Wachtler E. Eichhorn and M. Anastassiades

.Analysis of Diquat and Paraquat by QuPPE and LC-MS/MS – Critical Points

MUCHAS GRACIAS



MINISTERIO
DE DERECHOS SOCIALES, CONSUMO
Y AGENDA 2030



agencia
española de
seguridad
alimentaria y
nutrición



50 ANIVERSARIO
CENTRO NACIONAL
DE ALIMENTACIÓN

*Cuidando de ti
desde el laboratorio*



Centro
Nacional de
Alimentación



WORKSHOP CONJUNTO EURL 2023

Julio Roldán Moreno

*Servicio de Plaguicidas
CNA*

JORNADAS DE REFERENCIA CNA
4 y 5 JUNIO 2024



MINISTERIO
DE DERECHOS SOCIALES, CONSUMO
Y AGENDA 2030



50 ANIVERSARIO
CENTRO NACIONAL
DE ALIMENTACIÓN

ÍNDICE

- Introducción
- Enlace de descarga y resumen agenda
- AQC discussions
- News from the Comission
- News from EURL-SRM



MINISTERIO
DE DERECHOS SOCIALES, CONSUMO
Y AGENDA 2030



agencia
española de
seguridad
alimentaria y
nutrición



50 ANIVERSARIO
CENTRO NACIONAL
DE ALIMENTACIÓN

18 - 20 OCTUBRE 2023 - STUTTGART



MINISTERIO
DE DERECHOS SOCIALES, CONSUMO
Y AGENDA 2030



50 ANIVERSARIO
CENTRO NACIONAL
DE ALIMENTACIÓN

AGENDA JOINT EURL WORKSHOP 2023

Wed. 18. October 2023

08:30 – 09:00	Registration
09:00 – 09:40	Welcome and opening speeches by M. Anastassiades (Head of EURL-SRM) P. Hauk (Minister of Nutrition, Rural Affairs and Consumer Protection, Baden-Württemberg) V. Renz (Head of CVUA Stuttgart)
09:40 – 10:10	News from the Commission Stephanos Kirkagalis (EU Commission)
10:10 – 10:30	New regulation for veterinary drugs – impact for the pesticide network? Björn Hardebusch (EURL-AO)
10:30 – 10:50	Fate of pesticide residues in the production of beer and its by-product Elena Hakme (EURL-CF)
10:50 – 11:15	Coffee Break
11:15 – 11:40	EUPT-CF17 Mette Erecius Poulsen (EURL-CF)
11:40 – 12:05	AQC Discussion I Tuija Pihlström (Swedish Food Agency)
12:05 – 13:20	Lunch
13:20 – 14:20	AQC Discussion II Tuija Pihlström (Swedish Food Agency)
14:20 – 14:45	Coffee Break
14:45 – 15:45	AQC Discussion III Tuija Pihlström (Swedish Food Agency)
15:45 – 15:50	Information, closing of day 1
15:50 – 22:00	<i>Citytour to Waiblingen or Viniculture Museum followed by dinner in „Bauerle“ in Fellbach-Schmidlen</i>

Thu. 19. October 2023

09:00 – 09:25	EUPT-AO18 Björn Hardebusch, Christina Riemenschneider (EURL-AO)
09:25 – 09:55	EUPT-SRM18 Michelangelo Anastassiades (EURL-SRM)
09:55 – 10:20	Joint monitoring program of pesticide resi- dues in honey – Part A: MRM Compounds Anna Büttner, Anja Muzyka (EURL-AO)
10:20 – 10:45	Joint monitoring program of pesticide resi- dues in honey – Part B: SRM Compounds Ann-Kathrin Schäfer (EURL-SRM)
10:45 – 11:15	Coffee Break
11:15 – 11:35	Occurrence of matrine-type alkaloids in honey from different botanical and geographical origins: a natural problem for beekeeping? Jens Lütjohann (QSI)
11:35 – 11:55	Experiences with import controls on pestici- des in The Netherlands Barbara Kwiedrowska (WUR Wageningen)
11:55 – 12:15	Interesting observations made during the work of a private residue laboratory Athanasios Nitsopoulos (Labor Friedle)
12:15 – 13:30	Lunch
13:30 – 14:00	EUPT-FV25 Carmen Ferrer Amate (EURL-FV)
14:00 – 14:25	EUPT-SM15/SC06 Carmen Ferrer Amate (EURL-FV)
14:25 – 14:50	Coffee Break
14:50 – 15:35	News from EURL-FV Amadeo R. Fernández-Alba (EURL-FV)
15:35 – 16:40	News from EURL-SRM Michelangelo Anastassiades, Eric Eichhom, Hubert Zipper (EURL-SRM)
16:40 – 16:45	Information, closing of day 2
18:00 – 23:00	<i>Conference Dinner in „Großer Kursaal Bad Cannstatt“</i>

Fri. 20. October 2023

09:00 – 10:20	AQC-Discussion + Voting Tuija Pihlström (Swedish Food Agency)
10:20 – 10:45	Coffee Break
10:45 – 11:15	EU-wide monitoring activities on pesticides – latest news Luis Carrasco Cabrera (EFSA)
11:15 – 11:35	Multi-residue analysis in essential oils: development and validation of a fit-for- purpose method Lucie Etingue (SCL Montpellier)
11:35 – 11:55	Latest update on automatic sample preparation Ederina Ninga (EURL-CF)
11:55 – 12:25	Arne Andersson Award and further information
12:25 – 12:55	Closing Session

Color Code:

Information from Commission/EFSA
Analytical Topics by EURLs
Analytical Topics by OfLs
PT-Related Topics
AQC Topics



Joint **EURL** FV / CF / AO / SRM-Workshop
18 – 20 October 2023, Stuttgart / Germany

EU Reference Laboratories for Residues of Pesticides

<https://www.eurl-pesticides.eu/>

docs/public/tmpl_article.asp?LabID=200&CntID=1239&Theme_ID=1&Pdf=False&Lang=EN

Search:

EURL-SRM EU Reference Laboratories for Residues of Pesticides

You are here: [Home](#) : Single Residue Methods

[EURL Portal](#) [EURL for Fruits and Vegetables](#) [EURL for Cereals and Feeding Stuff](#) [EURL for Food of Animal Origin](#) **[EURL for Single Residue Methods](#)**

Topics

- EURL-SRM Network**
NRL-SRM Network
- Proficiency Tests**
EUP-T-SRM Overview
EUP-T-SRM19 (Grape)
EUP-T-SRM18 (Honey)
EUP-T-SRM17 (Tomatoes)
EUP-T-SRM16 (Sesame)
- Workshops**
Workshop Overview
Joint Workshop 2023
Joint EURL/NRLs (SRM-FV) 2022
- Services**
ILISs Distribution
Anal. Method Reports (SRM)
Anal. Observations Reports
Residue Findings Reports
Sources of Standards
CheckYourScope
SRM-PinBoard
Downloads
- Internet**
EURL DataPool
QuEChERS - Website
QuPpe - Website
PestiPedia

Joint EURLs/NRLs Workshop | 18–20 October 2023 in Stuttgart (Fellbach)

Joint EURLs/NRLs Workshop for Pesticide Residues

18–20 Oct. 2023, Stuttgart*
*Workshop venue: Schwabenlandhalle, Guntram-Palm-Platz 1, 70734 Fellbach

The workshop will take place in the [Schwabenlandhalle](#) in Fellbach, where the CVUA Stuttgart is located.

Quicklinks

- [EURL-DataPool](#)
- [EURL Method-Finder List](#)
- [EU MRLs-Database \(COM\)](#)
- [EU Pesticides-DB - Main \(COM\)](#)
- [EU-Legisl. on PPPs \(COM\)](#)
- [EU Guidelines - MRLs](#)
- [RASFF Portal DB \(COM\)](#)
- [CIRCA BC Login](#)
- [How to Use CIRCA BC](#)
- [InfoNote: Processed Food/Feed \(COM\)](#)

Pinboard

[Show more Pinboard Messages...](#)

EURL-PESTICIDES.EU
SiteLock
SECURE
Passed 24-May-2024

NEWS FROM THE COMMISSION

Stephanos Kirkagalis (EU Commission)

- Establecimiento LMRs
- EU multi-anual control programme (EU-MACP)
- Novedades de guías SANTE:
 - SANTE/2021/10704 Processing factors
 - SANTE/2017/10632, Rev.5 Technical Guideline on the Evaluation of Extraction Efficiency of Residue Analytical Methods
 - SANTE/2020/12830, Rev.2 Analytical Methods for Risk Assessment and Post approval Control and Monitoring Purposes
- Valores guía para residuos de clorato, BAC y DDAC en pescado
- Evaluación del riesgo acumulado (mezclas de residuos)
- Directiva 2002/63/EC (métodos comunitarios de muestreo para el control oficial de residuos de plaguicidas)
- Problemas regulatorios sustancias específicas (Glifosato, trimetilsulfonio, matrina)

AQC DISCUSSIONS

- SANTE/11312/2021 v2 (en vigor 01/01/2024)

(Analytical Quality Control and Method Validation Procedures for Pesticide Residues Analysis in Food and Feed)

SANTE document Appendix E Table 1

- Matrix matched vs. Procedural calibration

- Ongoing method performance FATchers – Procedural calibration (AGES - Institute for Food Safety, Innsbruck)

Option	Procedure	Reduces bias due to				
		losses during the extraction	cleanup losses	injection errors	matrix effects	cross reference
1. Matrix-matched calibration	calibration standards prepared in extract of blank sample of the same matrix	no	no	no	yes	C21-C23
2. Procedural calibration	calibration standards prepared in sub-portions of blank sample of the same matrix, analyte added before extraction	yes [1]	yes	no	yes	C28
3. Use of internal standard (IS) (other than the isotopic analogue of the analyte)	a. Internal standard added to the calibration standards, and to each sample before extraction (procedural internal standard)	possibly [1,2]	possibly [2]	possibly [2]	possibly [2]	C32-C34
	b. Internal standard added to the raw extract before cleanup (procedural internal standard)	no	possibly [2]	possibly [2]	possibly [2]	C32-C34
	c. Internal standard added to the calibration standards, and to the final extract of each sample (injection internal standard)	no	no	possibly [3]	possibly [2]	C32-C34
4. Use of isotopically labeled internal standard (ILIS) [4]	a. isotope analogue added to the calibration standards, and to each sample before extraction	yes [1]	yes	yes	yes	C35-C37
	b. Isotope analogue added to the raw extract before cleanup	no	yes	yes	yes	C35-C37
	c. isotope analogue added to the calibration standards, and to the final extract of each sample	no	no	yes	yes	C35-C37
5. Standard addition method	a. Sample standard addition: analyte standard added to test- portions of each sample before extraction	yes [1]	yes	no	yes	C24
	b. Extract standard addition: analyte standards added to aliquots of the final extract of each sample	no	no	no	yes	C25



NEWS FROM THE EURL-SRM

Michelangelo Anastassiades (Head of EURL-SRM) / Eric Eichhorn / Hubert Zipper

- Actividades EURL
- Análisis de ion fluoruro
- Análisis de Captan/Folpet-THPI/PI
- Crisis óxido etileno
- Análisis de ésteres y conjugados de pesticidas acídicos
- Análisis de Diquat y Paraquat
- Análisis de Ditiocarbamatos como CS2 (método actualizado)
- Situación compuestos QuPPE (www.quppe.eu)
- Métodos de screening de marcadores de ditiocarbamatos (evitar uso innecesario del “common moiety method”)
Eric Eichhorn
- Derivatización de ditiocarbamatos
Hubert Zipper

NEWS FROM THE EURL-SRM

Michelangelo Anastassiades (Head of EURL-SRM) / Eric Eichhorn / Hubert Zipper

- Determinación de ion fluoruro (electrodo selectivo de iones)
 - A) Medida directa de extractos QUPPE (alto contenido en agua)
 - B) Microdifusión (matrices secas)
 - C) Dsecación matrices con alto contenido en agua + microdifusión



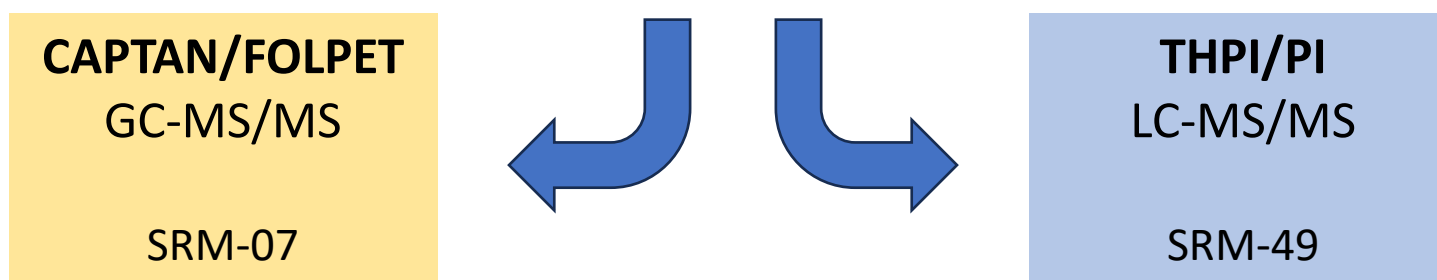
Compound(s)	No. of Method Finder List/Version/Date of Update	Link
Fluoride ion	SRM-50/(V1)/02.03.2023	 Analytical Observations Report
Short Description: Fluoride is a natural component in food commodities and a trace element in human nutrition. Moreover, fluoride anion is a useful marker compound indicating fumigations with sulfuryl fluoride, which is applied for disinfestation of dry food commodities, e.g. before transportation. Sulfuryl fluoride is an approved active substance within the EU with applications being authorized in various member states. MRLs for both, sulfuryl fluoride and the fluoride ion, are established in Regulation (EC) No 396/2005. In this observations report three different methods for the determination of fluoride ion in food, all employing ion-selective electrodes (ISE) for detection, were established. The approaches tested were the following: 1) Direct measurement of fluoride in QuPPE extracts by ISE (mainly used for commodities with high water content) 2) Microdiffusion (MD) of fluoride from dry commodities into a trapping solution and measurement of the trapped fluoride by ISE 3) Drying of commodities with high water content with the help of a moisture analyzer followed by MD of fluoride into a trapping solution and its measurement by ISE. The feasibility of using these approaches for screening of fluoride, as well as for routinely controlling MRL compliance was checked.		

NEWS FROM THE EURL-SRM

Michelangelo Anastassiades (Head of EURL-SRM) / Eric Eichhorn / Hubert Zipper

- Análisis de Captan/Folpet-THPI/PI
 - Dilema 1: ¿Convertir Captan/Folpet a THPI/PI?
 - Dilema 2: ¿Cómo hacer la conversión?
 - Dilema 3: ¿GC-MS/MS o LC-MS/MS?

ENFOQUE PREFERIDO:

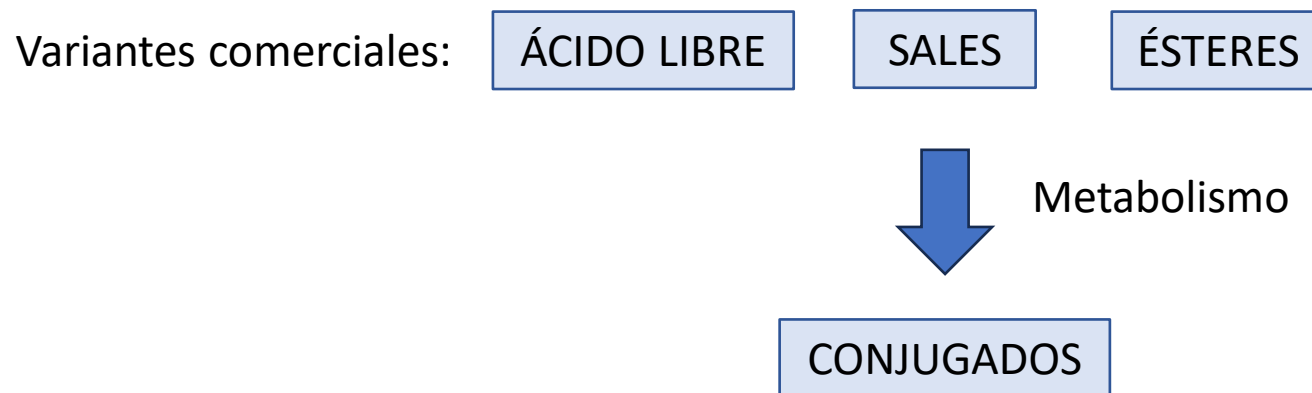


Compound(s)	No. of Method Finder List/Version/Date of Update	Link
Captan & THPI (tetrahydrophthalimide) and Folpet & PI (phthalimide) + Sensibilidad THPI/PI →	SRM-07/(V3)/06.07.2017 SRM-42/(V1)/30.06.2019 SRM-49/(V1)/16.03.2023 Short Description of SRM-07 (GC-MS or GC-MS/MS): This document describes approaches for the analysis of Captan and Folpet in QuEChERS extracts via GC-MS or GC-MS/MS. Different approaches for correcting the results of the parent molecules for matrix effects during GC analysis or for losses during the entire procedure are presented and discussed. In addition two approaches for analyzing Captan and Folpet next to their legally relevant metabolites Tetrahydrophthalimide (THPI) and Phthalimide (PI) are presented and discussed. Short Description of SRM-42 (LC-MS/MS in APCI-neg. and ESI-neg. modes): Various possibilities for the LC-MS/MS analysis of Captan/THPI and Folpet/PI were studied employing APCI and ESI interfaces. LC-MS/MS analysis circumvents problems related to GC-analysis but further efforts to improve sensitivity are required. The active hydrolysis of Captan and Folpet to their respective degradants (THPI and PI), was also studied aiming to reduce the number of analytes to be measured. Unfortunately, conversion yields were often not satisfactory and further studies are needed. Short Description of SRM-49 (LC-MS/MS in ESI-pos. mode): A simple and sensitive method for the analysis of PI and THPI was developed based on QuEChERS extraction and LC-MS/MS determination in the ESI-pos. mode using a C18 column and a slightly acidic eluent without the addition of ammonium buffer salts for separation. Validations of THPI and PI in cucumber, grapes, wheat flour and peanut butter were successful down to 0.005 (~0.01 mg/kg expressed as corresponding parent). In wheat flour and peanut butter, THPI validation at 0.005 mg/kg and 0.010 mg/kg was only successful for one single mass-transition (m/z 152/81) as the second one (m/z 152/79) showed MS-interferences compromising identification. Further experiments are planned to increase selectivity and enable identification of THPI at low levels, both at the sample preparation (i.e. cleanup) and at the measurement stage. Overall Conclusion: The analysis of Captan (sum) and Folpet (sum) requires special care. Homogenates of samples should not be left standing at elevated temperatures to avoid degradation. Captan and Folpet show a rather poor sensitivity in LC-MS/MS, not allowing accurate analyses at low levels, so GC-analysis needs to be endeavored. Using GC, Captan and Folpet can be sensitively analyzed but matrix effects need to be properly addressed to as these may lead to highly inaccurate results (see SRM-07). Also, care should be taken to reduce thermal decomposition in the hot injector which would lead to false negative results (see SRM-07). This thermal decompositions leads to the formation of PI and THPI, and if this aspect is not considered the GC-results of PI and THPI are overestimated. This effect is more pronounced if the parents are present at excess levels (see SRM-07). Accurate analysis of THPI and PI next to their parents is possible using a special calibration approach that deducts the share of PI and THPI formed from the decomposition of the parents within the GC-injector (see GC-Analysis of Captan-Folpet-THPI-PI via External Calibration and GC-Analysis of Captan-Folpet-THPI-PI via Standard Addition). A convenient and accurate analysis of THPI and PI, can be accomplished via LC-MS/MS in the ESI pos. mode (see SRM-49). As Captan and Folpet may degrade to THPI and PI at various stages of the procedure including the extract itself, it is important to analyse THPI/PI and Captan/Folpet from the same extract and within a reasonably short time distance.	SRM-07 (GC-MS/MS) Excel files to calc. conc. of parents & degradants, based on GC-MS/MS data generated following calibration approaches described in SRM-07: SRM-07-ExtCal (parents+degrad. by GC-MS/MS) SRM-07-StdAdd (parents+degrad. by GC-MS/MS) SRM-42 (par.+degrad.; LC-MS/MS; APCI or ESI) SRM-49 (THPI+PI by LC-MS/MS; ESI-pos)

NEWS FROM THE EURL-SRM

Michelangelo Anastassiades (Head of EURL-SRM) / Eric Eichhorn / Hubert Zipper

- Análisis de ésteres y conjugados de pesticidas acídicos (p.ej. 2,4-D)



- ANÁLISIS: “common moiety” mediante hidrólisis alcalina:
 - EN 15662
 - SRM-43
 - Nuevo enfoque: Hidrólisis después de añadir ACN (mejorar hidrólisis en matrices secas y ésteres resistentes)



CONTACTO:

PLAGUICIDAS-CNA@AESAN.GOB.ES



MINISTERIO
DE DERECHOS SOCIALES, CONSUMO
Y AGENDA 2030



50 ANIVERSARIO
CENTRO NACIONAL
DE ALIMENTACIÓN

Contacto

Cna-plaguicidas@aesan.Gob.es

Teléfonos: 91 3380 982 / 250/ 758

MUCHAS GRACIAS



50

50 ANIVERSARIO
CENTRO NACIONAL
DE ALIMENTACIÓN

*Cuidando de ti
desde el laboratorio*



MINISTERIO
DE DERECHOS SOCIALES, CONSUMO
Y AGENDA 2030



agencia
española de
seguridad
alimentaria y
nutrición



Centro
Nacional de
Alimentación