

## Nota de aplicación

# Detección de plaguicidas polares aniónicos en muestras de alimentos con el uso de Xevo™ TQ Absolute con límites de cuantificación inferiores a $\mu\text{g}/\text{kg}$

---

Stuart Adams, Gitte Barkowitz, Kari L. Organtini

Waters Corporation

Este es un resumen de la aplicación y no contiene una sección experimental detallada.

---

## Resumen

El área del análisis de plaguicidas polares aniónicos ha ido evolucionando a lo largo de la última década, donde la adopción de métodos de extracción genéricos, como el método QuPPE, ha permitido que los laboratorios adopten un enfoque de residuos múltiples para el análisis de estos analitos problemáticos. Gracias a la mayor sensibilidad a los iones negativos del espectrómetro de masas de cuadrupolo en tándem Xevo TQ Absolute, se pueden alcanzar límites de cuantificación de  $0,5 \mu\text{g}/\text{kg}$  en muestras de vegetales y de  $2 \mu\text{g}/\text{kg}$  en muestras de cereales. La veracidad se evaluó en diez inyecciones a 1 y  $10 \mu\text{g}/\text{kg}$  en patrones de matriz de pepino y a 10 y  $50 \mu\text{g}/\text{kg}$  en patrones de matriz de harina de trigo. Se encontró que la veracidad en el pepino estaba entre el 91 y el 117 %, con desviaciones estándar relativas entre el 0,6 y 8,7 %, y entre el 96 y el 104 % en la harina de trigo, con desviaciones estándar relativas entre el 0,5 y el 9,2 %.

## Beneficios

---

- El rendimiento del espectrómetro Xevo TQ Absolute demuestra una mayor sensibilidad para el análisis de plaguicidas polares aniónicos, ya que logra límites de detección del método significativamente más bajos que los demostrados anteriormente.
- El reducido volumen de inyección de muestra permite reducir la matriz de muestra que se introduce en el sistema de cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas en tándem (LC-MS/MS).
- La implementación es compatible en todo el mundo gracias a nuestro modelo de asistencia basado en resultados para garantizar el éxito del cliente.

---

## Introducción

El análisis de rutina de plaguicidas polares aniónicos se ha convertido en un requisito para muchos laboratorios. Estos problemáticos analitos y metabolitos no son adecuados para los métodos comunes de análisis de residuos múltiples, como QuEChERS y mini-Luke, ni para la cromatografía de fase inversa<sup>1,2</sup>. Los enfoques de análisis de plaguicidas polares habitualmente consistían en una serie de métodos selectivos de un solo residuo cuyo análisis requería un esfuerzo importante. La introducción del método Quick Polar Pesticides (QuPPE) ha permitido el análisis de plaguicidas altamente polares en productos alimenticios que no son adecuados para los métodos comunes de análisis de residuos múltiples<sup>3</sup>. Waters™ ha publicado varias aplicaciones en el área del análisis de plaguicidas polares aniónicos centrándose en cómo la columna Anionic Polar Pesticide resuelve varios de los problemas críticos con este enfoque, así como el rendimiento esperado del método de extracción<sup>4,5,6,7</sup>.

La demanda de límites más bajos de cuantificación para los plaguicidas polares aniónicos se puede abordar con la sensibilidad mejorada a iones negativos del espectrómetro Xevo TQ Absolute. Gracias a ello, ahora se permiten límites de detección en la región de concentración baja del orden de  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , e incluso por debajo de  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , que se puede combinar con una extracción genérica como el método QuPPE, para aportar un enfoque de residuos múltiples a este análisis. Este trabajo de aplicación se centró en lograr un límite inferior de cuantificación con esta sensibilidad mejorada. Con este método también es posible reducir el volumen de inyección para disminuir la carga de matriz en el sistema de cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas en tándem (LC-MS/MS).

---

## Experimental

Se generaron blancos de extractos de matriz siguiendo el protocolo de la versión 12 de QuPPE<sup>3</sup>. Se prepararon patrones de matriz de pepino en un rango de 0,5 a 200 µg/kg (concentración de 0,25 a 100 ng/mL en el vial) y de harina de trigo en un rango de 2 a 200 µg/kg (concentración de 0,25 a 25 ng/mL en el vial). Se prepararon patrones de los eluyentes correspondientes a cada uno de estos rangos para evaluar los efectos de la matriz.

Las condiciones cromatográficas utilizadas se enumeran en una nota de aplicación publicada anteriormente y se utiliza la columna Anionic Polar Pesticide<sup>4</sup>

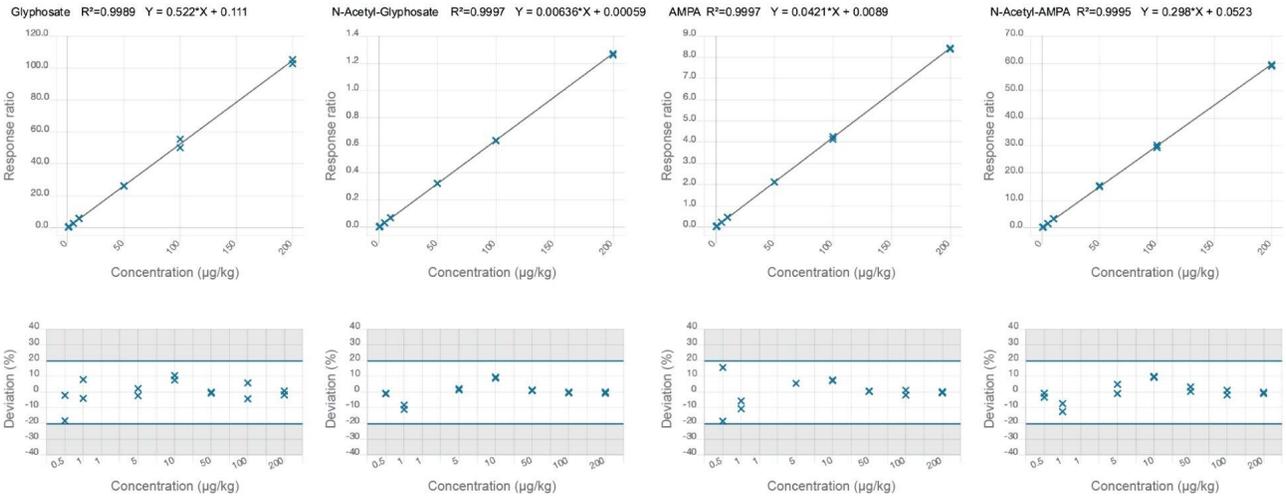
---

## Resultados y discusión

El rendimiento del método de extracción QuPPE está bien documentado y demuestra que este proceso de extracción es adecuado para el trabajo de cuantificación en el análisis de plaguicidas polares<sup>3,4,5,6</sup>. El rendimiento del método cromatográfico se ha establecido y documentado utilizando la columna Anionic Polar Pesticide<sup>4,5,6</sup>.

Se evaluaron tanto la linealidad como el límite de cuantificación en el espectrómetro Xevo TQ Absolute utilizando un método establecido de cromatografía líquida de Waters. El rango de respuesta lineal para los plaguicidas polares aniónicos se probó en el rango de 0,5 a 200 µg/kg (concentración de 0,25 a 100 ng/mL en el vial) para la matriz de pepino y de 2 a 200 µg/kg (concentración de 0,25 a 25 ng/mL en el vial) para la matriz de harina de trigo. El límite de cuantificación se definió como el patrón de calibración más bajo en estas secuencias de calibración, 0,5 µg/kg para la matriz de pepino y 2 µg/kg para la matriz de harina de trigo. Para todos los compuestos excepto etefón, se utilizaron patrones internos en la evaluación de la calibración. En todos los casos, los residuos de calibración fueron <20 % y la correlación de los valores de determinación ( $r^2$ ) fueron todos de 0,99 o más. En la figura 1 se muestran ejemplos de calibraciones de patrones de matrices de pepino y de harina de trigo.

### 1A.



### 1B.

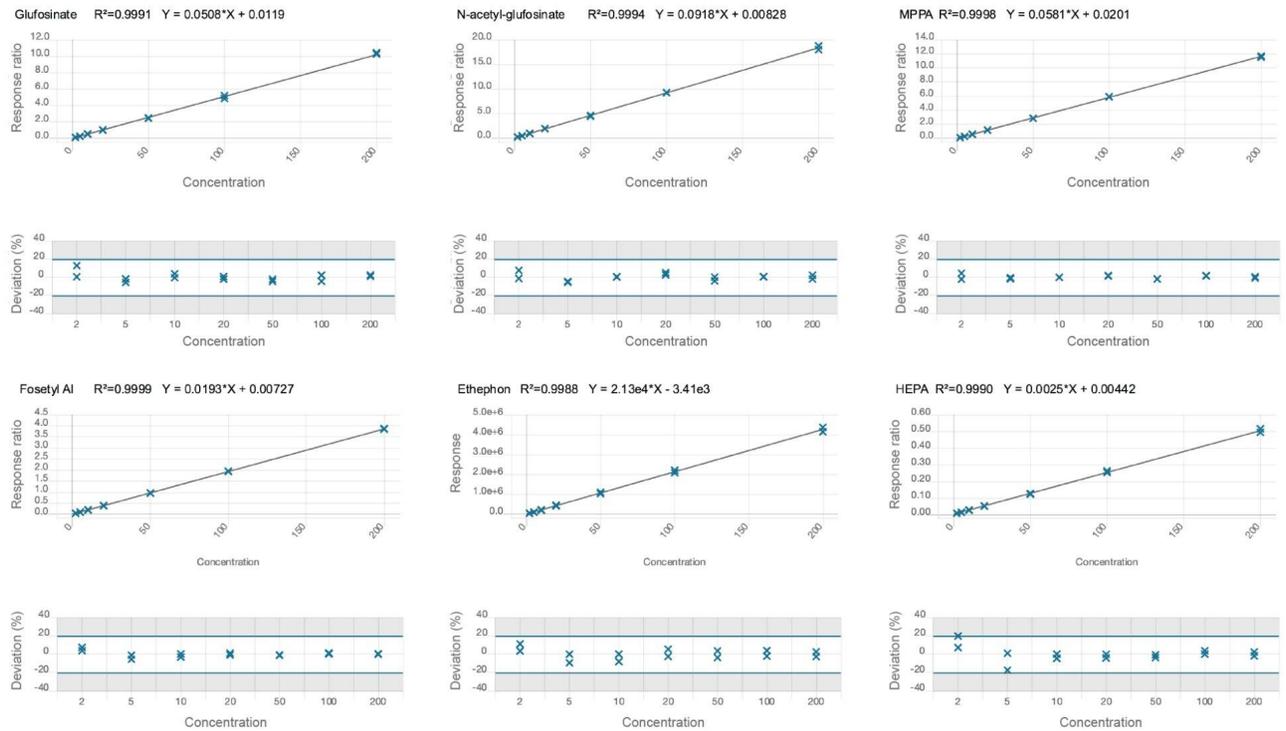


Figura 1A. Gráficos de calibración y de residuos de plaguicidas polares aniónicos en 0,5-200 µg/kg de pepino (concentración de 0,25 a 100 ng/mL en el vial) para glifosato, N-acetil-glifosato, AMPA y N-acetil-AMPA. Figura 1B. Gráficos de calibración y de residuos de plaguicidas polares aniónicos en 2-200 µg/kg de

---

harina de trigo (concentración de 0,25 a 25 ng/mL en el vial) para glufosinato, N-acetil-glufosinato, MPPA, fosetil Al, etefón y HEPA.

A partir de los experimentos de calibración, el límite de cuantificación del método se calculó como el patrón de calibración más bajo en el que se detectó la transición del ion cuantificador y el ion cualificador. Esos límites se enumeran en la tabla 1. La diferencia en los límites de cuantificación de la muestra observada entre los dos tipos diferentes de muestras se puede atribuir al diferente factor de dilución dentro del procedimiento de extracción QuPPE v12 para productos "húmedos", como el pepino, en comparación con productos "secos", como la harina de trigo. Las concentraciones en los viales que se detectaron fueron de 0,25 ng/mL para todos los plaguicidas polares aniónicos estudiados para ambos productos, excepto para AMPA, que tenía una concentración en el vial ligeramente superior de 0,63 ng/mL en la matriz de harina de trigo, lo cual se atribuye a la supresión de la señal de la matriz.

| Compound             | Cucumber                   |                              | Wheat flour                |                              |
|----------------------|----------------------------|------------------------------|----------------------------|------------------------------|
|                      | Vial concentration (ng/mL) | Sample concentration (µg/kg) | Vial concentration (ng/mL) | Sample concentration (µg/kg) |
| Glyphosate           | 0.25                       | 0.5                          | 0.25                       | 2                            |
| N-Acetyl-Glyphosate  | 0.25                       | 0.5                          | 0.25                       | 2                            |
| AMPA                 | 0.25                       | 0.5                          | 0.63                       | 5                            |
| N-Acetyl-AMPA        | 0.25                       | 0.5                          | 0.25                       | 2                            |
| Glufosinate          | 0.25                       | 0.5                          | 0.25                       | 2                            |
| N-Acetyl-Glufosinate | 0.25                       | 0.5                          | 0.25                       | 2                            |
| MPPA                 | 0.25                       | 0.5                          | 0.25                       | 2                            |
| Ethephon             | 0.25                       | 0.5                          | 0.25                       | 2                            |
| HEPA                 | 0.25                       | 0.5                          | 0.25                       | 2                            |
| Fosetyl Al           | 0.25                       | 0.5                          | 0.25                       | 2                            |

---

Tabla 1. Límite de cuantificación del método de diez plaguicidas polares aniónicos.

Se evaluaron la veracidad y la repetibilidad del análisis de los plaguicidas polares tanto en las matrices de pepino con en las de harina de trigo mediante la inyección repetida de un patrón de matriz y con la cuantificación de la respuesta en comparación con un gráfico de calibración generado a partir de patrones de calibración enmarcados. En la tabla 2 se muestran los resultados de estos experimentos que demuestran que el sistema Xevo TQ Absolute es capaz de cuantificar con exactitud los residuos de plaguicidas polares aniónicos en concentraciones de 1 µg/kg en pepino (una matriz vegetal representativa) y de 2 µg/kg en harina de trigo (una matriz de cereal representativa) con AMPA ligeramente superior en la harina de trigo a 5 µg/kg. En la figura 2 se muestran ejemplos de cromatogramas para los plaguicidas polares aniónicos en la matriz de pepino a 1 µg/kg.

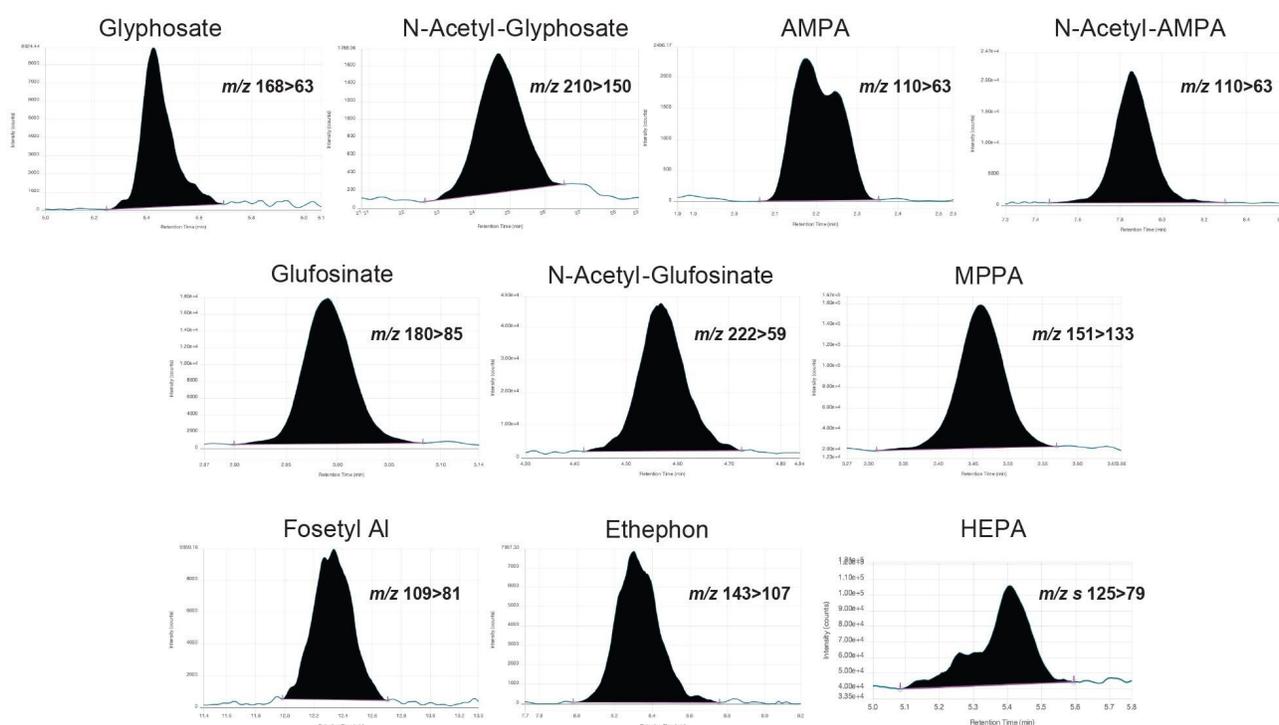


Figura 2. Cromatogramas del plaguicida polar aniónico y sus metabolitos a partir del análisis de un patrón de matriz de pepino a 1 µg/kg (concentración de 0,5 µg/mL en el vial).

| Compound             | Cucumber                      |              |         | Wheat flour                   |              |         |
|----------------------|-------------------------------|--------------|---------|-------------------------------|--------------|---------|
|                      | Matrix standard conc. (µg/kg) | Trueness (%) | RSD (%) | Matrix standard conc. (µg/kg) | Trueness (%) | RSD (%) |
| Glyphosate           | 1                             | 100          | 8.1     | 10                            | 102          | 5.3     |
|                      | 10                            | 109          | 3.6     | 50                            | 104          | 6.0     |
| N-Acetyl-Glyphosate  | 1                             | 94           | 2.1     | 10                            | 95           | 1.1     |
|                      | 10                            | 109          | 0.3     | 50                            | 98           | 0.5     |
| AMPA                 | 1                             | 89           | 8.3     | 10                            | 99           | 9.2     |
|                      | 10                            | 108          | 3.5     | 50                            | 100          | 6.5     |
| N-Acetyl-AMPA        | 1                             | 90           | 2.6     | 10                            | 99           | 1.9     |
|                      | 10                            | 109          | 1.6     | 50                            | 99           | 1.6     |
| Glufosinate          | 1                             | 92           | 2.6     | 10                            | 99           | 3.7     |
|                      | 10                            | 108          | 1.3     | 50                            | 97           | 4.3     |
| N-Acetyl-Glufosinate | 1                             | 91           | 1.9     | 10                            | 101          | 1.8     |
|                      | 10                            | 108          | 0.8     | 50                            | 99           | 2.4     |
| MPPA                 | 1                             | 91           | 4.8     | 10                            | 101          | 1.7     |
|                      | 10                            | 109          | 0.6     | 50                            | 99           | 0.6     |
| Ethephon             | 1                             | 117          | 2.9     | 10                            | 98           | 3.4     |
|                      | 10                            | 115          | 2.7     | 50                            | 101          | 2.5     |
| HEPA                 | 1                             | 97           | 8.7     | 10                            | 98           | 4.1     |
|                      | 10                            | 113          | 1.8     | 50                            | 96           | 2.7     |
| Fosetyl AI           | 1                             | 96           | 3.4     | 10                            | 100          | 1.9     |
|                      | 10                            | 105          | 1.1     | 50                            | 96           | 1.0     |

Tabla 2. Resumen de las concentraciones medidas a partir de un patrón de matriz y la repetibilidad de la medición ( $n = 10$  en cada nivel de concentración).

Se llevó a cabo un experimento adicional para investigar la repetibilidad de la respuesta de los analitos mediante una serie de inyecciones de un único patrón de matriz de pepino a 10 µg/kg (concentración de 5 ng/mL en el vial). Se representaron gráficamente las áreas de los picos para garantizar que se lograba una respuesta estable en un lote analítico típico de treinta inyecciones. La respuesta no se ajustó según la respuesta del patrón interno y se utilizó la respuesta del área del pico del analito nativo. Las desviaciones estándar relativas de las áreas de los picos de la serie de treinta inyecciones fueron generalmente del 3 % o menos, excepto para fosetil AI, que fue del 7 %, tal como se ve en la figura 3.

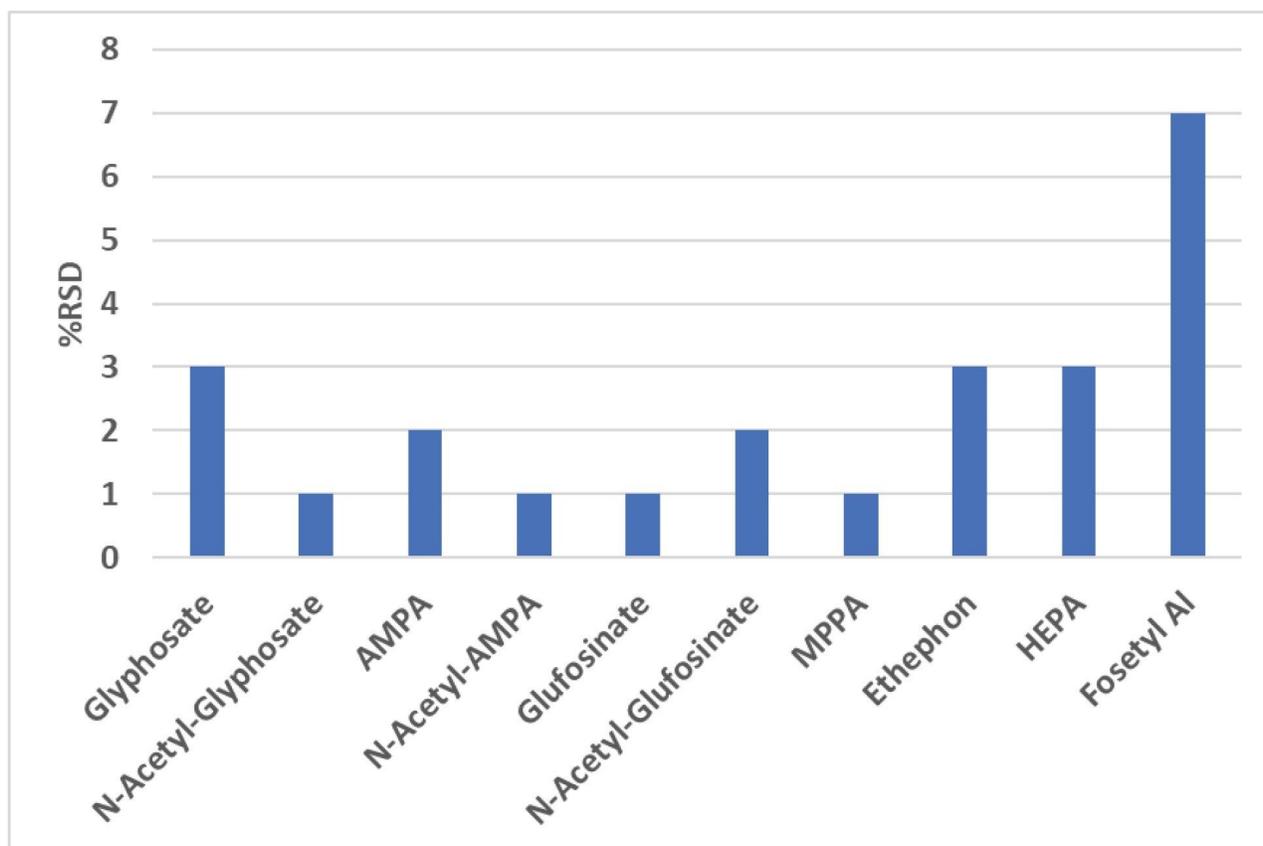


Figura 3. Repetibilidad del área de picos de los plaguicidas polares aniónicos en Xevo TQ Absolute con un patrón de matriz de pepino (n = 30) a 10 µg/kg (concentración de 5 ng/mL en el vial).

## Conclusión

Ha habido una demanda cada vez mayor de pasar a un enfoque de residuos múltiples para el análisis de plaguicidas polares aniónicos, lo que ha facilitado el método de extracción genérica QuPPE. Con el paso a una técnica de extracción genérica y simplificada, se ha incrementado la demanda de límites de cuantificación más bajos para estos analitos de ionización negativa. El espectrómetro Xevo TQ Absolute con sensibilidad mejorada en el modo de ionización negativa permite alcanzar niveles de cuantificación significativamente más bajos. Esto ha dado como resultado límites alcanzables de cuantificación para los plaguicidas polares aniónicos en el

pepino (muestras representativas de vegetales) de 0,5 µg/kg y de 2 µg/kg para todos excepto para el AMPA, para el que se lograron 5 µg/kg, en la harina de trigo (muestra representativa de cereales).

---

## Referencias

1. M. Anastassiades, S. J. Lehotay, D. Stajnbaher, F. J. Schenck, Fast and Easy Multiresidue Method Employing Acetonitrile Extraction/Partitioning and "Dispersive Solid-Phase Extraction" for the Determination of Pesticide Residues in Produce, J. *AOAC Int.*, 86 (2003) 412–431.
2. Dutch mini-Luke ("NL-") Extraction Method Followed by LC and GC-MS/MS for Multiresidue Analysis of Pesticides in Fruits and Vegetables, URL: <https://www.eurl-pesticides.eu/userfiles/file/NL-miniLuke-extraction-method.pdf> <<https://www.eurl-pesticides.eu/userfiles/file/NL-miniLuke-extraction-method.pdf>> .
3. M. Anastassiades; A.-K. Wachtler; D. I. Kolberg; E. Eichhorn; H. Marks; A. Benkenstein; S. Zechmann; D. Mack; C. Wi Idgrube; A. Barth; I. Sigalov; S.Görllich; D.Dörk and G. Cerchia. Quick Method for the Analysis of Highly Polar Pesticides in Food Involving Extraction with Acidified Methanol and LC - or IC MS/MS Measurement - I. *Food of Plant Origin* (QuPPE-PO-Method) –Version 12 (published on EURL-SRM website on July 23, 2021); URL: [https://www.eurl-pesticides.eu/docs/public/tmpl\\_article.asp?CntID=887&LabID=200&Lang=EN](https://www.eurl-pesticides.eu/docs/public/tmpl_article.asp?CntID=887&LabID=200&Lang=EN) <[https://www.eurl-pesticides.eu/docs/public/tmpl\\_article.asp?CntID=887&LabID=200&Lang=EN](https://www.eurl-pesticides.eu/docs/public/tmpl_article.asp?CntID=887&LabID=200&Lang=EN)> .
4. Hird S, Adams S, De-Alwis J. Evaluation of the Performance of a Method for the Determination of Highly Polar, Anionic Pesticides in Foodstuffs Using LC-MS/MS, Waters Application Note, [720007505](#), 2022.
5. De-Alwis J, Williams J, Hird S, Adams S. Evaluation of the Performance of an LC-MS/MS Method for the Determination of Anionic Polar Pesticides Residues in Crops and Foodstuffs Using an Interlaboratory Study, Waters Application Note, [720007154](#), 2021.
6. Kumar K P, Bhaska K, Gorella T, Wagh P. Determination of Anionic Polar Pesticides in Grapes using UPLC-MS with Anionic Polar Pesticide Column. Nota de aplicación de Waters, [720006925](#), 2020.
7. Ross E, De-Alwis J, Adams S, Williams J, Shah D D. Determination of Anionic Polar Pesticides in High Water Foodstuffs. Nota de aplicación de Waters, [720006645](#), 2019.

---

## Productos destacados

[Xevo TQ Absolute </nextgen/mx/es/products/mass-spectrometry-systems/xevo-tq-absolute.html>](/nextgen/mx/es/products/mass-spectrometry-systems/xevo-tq-absolute.html)

720007567, marzo de 2022



© 2023 Waters Corporation. All Rights Reserved.

[Condiciones de uso](#) [Privacidad](#) [Marcas registradas](#) [Mapa del sitio](#) [Empleo](#) [Cookies](#)  
[Preferencias de cookies](#)