

# codex alimentarius commission



FOOD AND AGRICULTURE  
ORGANIZATION  
OF THE UNITED NATIONS

WORLD  
HEALTH  
ORGANIZATION



JOINT OFFICE: Viale delle Terme di Caracalla 00100 ROME Tel: 39 06 57051 www.codexalimentarius.net Email: codex@fao.org Facsimile: 39 06 5705 4593

Agenda Item 9 (b)

CX/PR 06/38/9-Add.1  
March 2006

## JOINT FAO/WHO FOOD STANDARDS PROGRAMME

### CODEX COMMITTEE ON PESTICIDE RESIDUES

Thirty-eighth Session

Hotel Vila Galé, Fortaleza, Brazil, 3 - 8 April 2006

#### COMMENTS ON THE PROPOSED DRAFT REVISION OF THE LIST OF METHODS FOR PESTICIDE RESIDUE ANALYSIS INCLUDING METHODS OF DETERMINATION FOR DITHIOCARBAMATES AT STEP 3

#### AUSTRALIA

Australia is pleased to submit the following comments in response to CL 2005/52-PR, with relation to the Proposed Draft Revision of the List of Methods for Pesticide Residue Analysis at Step 3.

#### General Comments

Australia generally supports the review and update of the list of methods for pesticide residue analysis and commends the US and other member countries that have provided detailed validation data with the methods provided.

However, Australia has some reservation in regard to its potential use as an endorsed list, particularly if it assumes a *de facto* list of preferred or official methods for Codex purposes. As such clarification on the status of this list of methods and its intended use is sought. Australia's consistent position on methods of analysis is that it promotes the use of performance-based methods, whether validated in a single laboratory or through a collaborative process.

Government and private laboratories involved in pesticide analysis in Australia use a variety of methods depending on the purpose of the residue program. These methods are generally based around standard or otherwise published methods which have been verified for the respective analyte(s) and matrices. The performance of the analytical methods and verification that they meet international standards are fundamental elements of the Australian laboratory system and involves ongoing proficiency testing, validation and accreditation of each specific analytical test to international standards (ISO/IEC 17025) and an evaluation of the laboratories' facilities, staff and technical capabilities.

#### Analytical Techniques and Confirmatory Steps

Given the increasing application of mass spectrometry, including LC combined with tandem mass spectrometry as the determinative step, it would be useful to segregate the analytical methods according to their primary instrumentation. This will enable new laboratories to more readily identify and select methods according to the instrumentation available in their laboratory.

Under the principles of good laboratory practice, all residue methods should incorporate a confirmatory step to eliminate the reporting of false positives. In this regard, the accepted 'head-space' method for dithiocarbamates in crucifers and onions should include a confirmatory step to eliminate matrix-based contributions. Whilst the identification and quantitation of individual dithiocarbamates is the ideal method, some Australian laboratories now use mass spectrometry to identify and discriminate carbon disulphide from other natural sulphur analogues which may interfere with the quantitation of dithiocarbamates in foods.

### **Pesticides for which no methods are available to CCPR**

Within the various residue methods employed by Australian laboratories, a number of the residues listed are likely to be incorporated in existing methods. A detailed questionnaire may need to be circulated to laboratories to establish which compounds are captured in current multi-residue screens. It is also likely that the QuEChERS multi-residue methods developed by Steven Lehotay and co-workers will cover a number of the residues listed.

### **COSTA RICA**

Costa Rica agradece al Gobierno de Brasil por su reiterado compromiso en presidir los trabajos del Comité de Codex sobre Residuos de Plaguicidas y a la vez la oportunidad de realizar las siguientes observaciones:

El laboratorio de residuos del Ministerio de Agricultura y Ganadería (MAG) analiza, en frutas y vegetales frescos, plaguicidas organoclorados, organofosforados, carbamatos y ditiocarbamatos, utilizando principalmente métodos para residuos múltiples.

Se utilizan los métodos de análisis modificados de la FDA (Food and Drug Administration), publicados en el manual "Pesticide Analytical Manual" (PAM).

Con respecto a la información solicitada sobre los métodos de análisis y características de rendimiento para la lista de plaguicidas enlistados en el punto 23. del documento CL 2005/52-PR, se cuenta únicamente con el método por cromatografía de gases para el plaguicida cadusafos, el cual se encuentra validado en el laboratorio. En el caso que se requiera, el laboratorio puede aportar el resumen del método y los datos de rendimiento.

Con respecto al párrafo 24 del mismo documento, en los laboratorios de nuestro país, se utiliza el *Manual Of Pesticide Residue Analysis-Deutsche Forschungsgemeinschaft, VCH Verlagsgesell-Schaft-Weinheim,FRG* para la determinación de ditiocarbamatos.

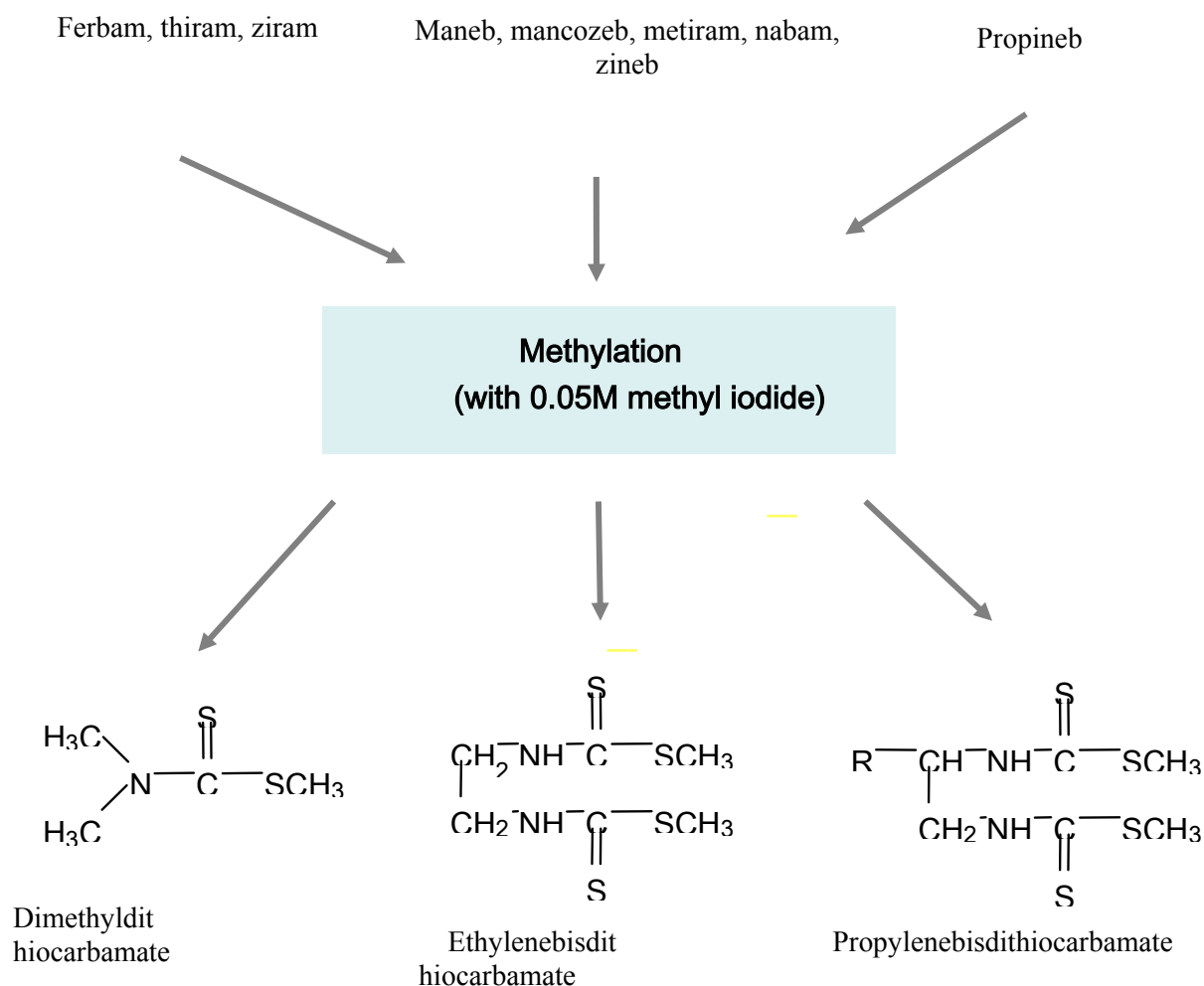
### **REPUBLIC OF KOREA**

#### **Analytical Methods for Dithiocarbamate Residues**

##### **Principle**

Dithiocarbamates are agricultural fungicides that can be classified into 3 groups depending on the chemical structures such as dimethyldithiocarbamates, ethylenebisdithiocarbamates and propylenebis-dithiocarbamate. Ferbam, thiram and ziram belong to dimethyldithio- carbamate, mancozeb, maneb, metiram, nabam and zineb belong to ethylenebisdithiocarbamate, and propineb belongs to propylenebisdithio- carbamate, respectively. The analytical method for dithiocarbamates in food has been improved to detect them as 3 different groups. Targets are decomposed in alkaline median, followed by methylation, and then analyzed by HPLC.

- **Dimethyldithiocarbamates : ferbam, thiram, ziram**
- **Ethylenebisdithiocarbamates : mancozeb, maneb, metiram, nabam, zineb**
- **Propylenebisdithiocarbamate : Propineb**



## Experimental section

### 1. Apparatus & Equipment

Instrument : HPLC(Agilent 1100 series)

Column : C<sub>18</sub> column(250\*4.6mm i.d., 5µm, Shiseido, Japan)

Mobile phase : acetonitrile-water-methanol(25:65:35)

Flow rate : 1.0ml/min.

Detector : UV 272nm(Agilent G1314A VWD)

Centrifuge : Multipurpose Refrigerated Centrifuge LX-130 (TOMY KOGYO, TOKYO, Japan)

Glass fiber filter : PYREX 17G – 1( ID 65mm)

### 2. Reagents

Thiram(99% Dr. Erenstorfer GmbH , Germany)

Nabam(67% Dr. Erenstorfer GmbH , Germany)

Propineb(75% Riedel - de Haen, Germany)

Methyl iodide(99% : Lancaster, England)

Tetrabutyl ammonium hydrogen sulfate(97%, Sigma-Aldrich, USA)

Ethylenediaminetetraacetic acid tetrasodium salt dihydrate(minimum 99% titration , Sigma-Aldrich, USA)

L- Cysteine hydrochloride anhydrous(minimum 98%, Sigma-Aldrich, USA)

1,2-propanediol(99%, Sigma-Aldrich, USA)

Dichloromethane(99.8%, J.T.Baker, USA)  
Methanol(99.9%, Burdick & Jackson, USA)  
Hexane(99.9%, Burdick & Jackson, USA)  
Hydrochloric acid(35~37%, Wako, Japan)  
Sodium hydroxide(96%, Wako, Japan)  
Sodium chloride(99%, Wako, Japan)

#### **EDTA solution**

- **pH 9.5-9.6** : 0.5g of L-cysteine and 100ml of 0.25M EDTA in 0.45M sodium hydroxide
- **pH 7.0** : 0.5g of L-cysteine and 100ml of 0.25M EDTA in 0.45M sodium hydroxide(adjusted to pH 7.0 with 2 M hydrochloric acid).

#### **Standard solution**

- **Thiram** was prepared in methanol(100mg/mL).
- **Nabam and propineb** were prepared in EDTA solution (pH 9.5-9.6). And then the pH was immediately adjusted to ca 7.0 with 2 M hydrochloric acid(100mg/mL). These solutions were to use immediately after preparation.
- The stock solutions were diluted with EDTA solution(adjust pH 7.0).
- The concentrations of final standard solutions were multiplied by conversion factor 1.125 for thiram derivative and 0.938 for nabam derivative.

### **Analytical Procedure**

#### **1. Extraction**

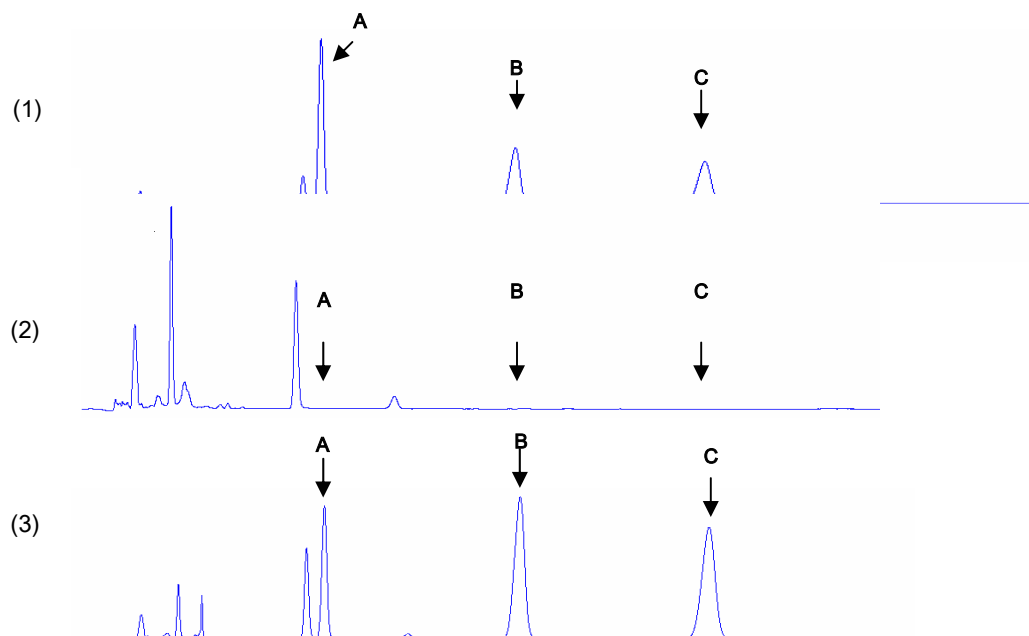
An aliquot(20g) of sample was cut into 10-15 pieces and analyzed immediately. The outer pieces of grapes, ginseng, and Chinese matrimony vine were analyzed. Cabbage, red pepper, onion and Korean cabbage were not chopped. The aliquot was shaken in 0.5g of L-cysteine and 100ml of EDTA solution(pH 9.5-9.6) for 5 min in a closed glass bottle. The extract was filtered through a glass fiber filter. Extracts which were too viscous to be filtered directly (e.g., those of strawberries) were centrifuged for 10 min at 1,700g before filtering. The bottle and the filter were rinsed with 10 mL(\*3) of the EDTA solution, and combined into the extracts. Five mL of 0.41M tetrabutylammonium hydrogen sulfate and 10g of sodium chloride was added into the extracts while stirring. The pH of the extracts was cautiously adjusted to ca 7.0 with 2 M hydrochloric acid(\*This extraction time must be within 15 min.)

#### **2. Derivatization**

Fourty mL of 0.05 M methyl iodide in dichloromethane-hexane (1:1) was added into the extracts. The mixture was shaken vigorously for 10min. And then the upper layer was centrifuged for 5min at 800 rpm. 20mL of the extracts was taken and 5 mL of 20% 1,2-propanediol in dichloromethane(keeping solution) was added. The solvent and the excess of methyl iodide were stripped off at 30 °C in a rotatory evaporator. The residue was diluted with 1.0 mL of methanol and 10 $\mu$ l was analyzed by HPLC using UV detection at 272 nm.

## Results

### 1. HPLC Method



**Fig. 1 Typical chromatogram of dithiocarbamate residues**

- (1) Standard mixture of thiram, nbam and propineb
- (2) Sample blank
- (3) Grape sample spiked with thiram, nbam and propineb

A : Dimethyldithiocarbamate (ferbam, thiram and ziram)

B : Ethylenebis(dithiocarbamate) (maneb, mancozeb, metiram, nabam and zineb)

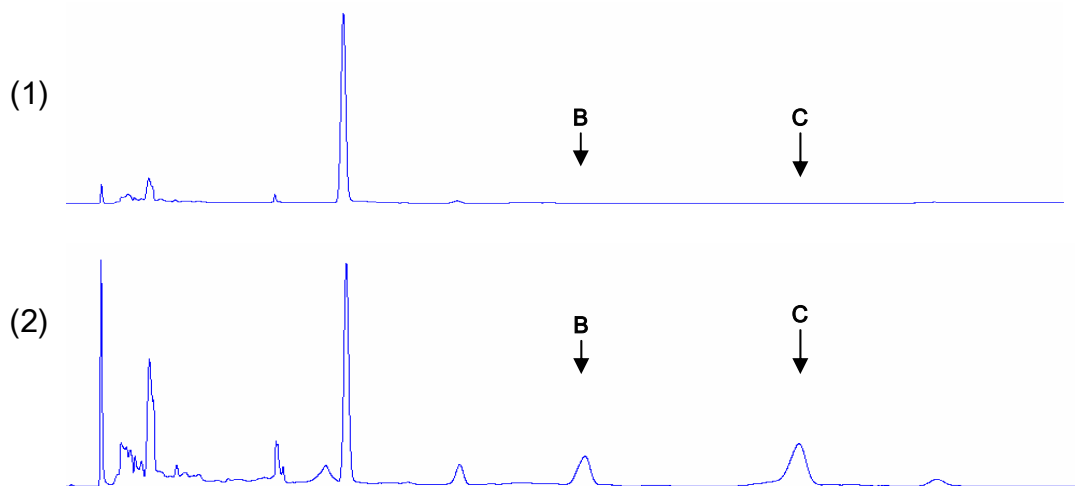
C : Propylenebisdithiocarbamate(propineb)

#### **Limit of determination**

- Dimethyldithiocarbamates 0.005mg/kg,

Ethylenebisdithiocarbamates 0.01mg/kg,

Propylenebisdithiocarbamate 0.02mg/kg



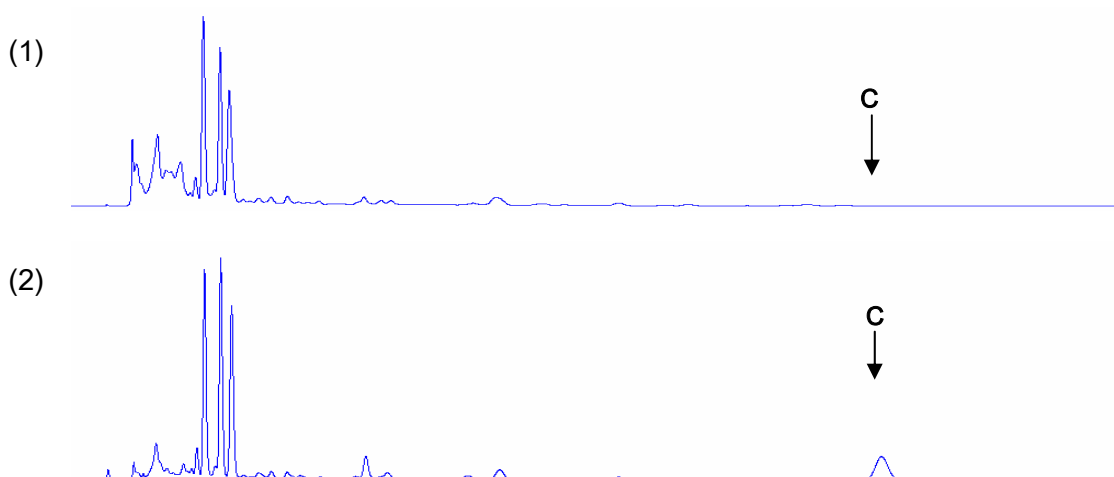
**Fig. 2 Typical chromatogram of dithiocarbamate residues**

(1) Sample blank

(2) onion sample spiked with nbam and propineb

B : Ethylenebis(dithiocarbamate) (maneb, mancozeb, metiram, nabam and zineb)

C : Propylenebis(dithiocarbamate)(propineb)

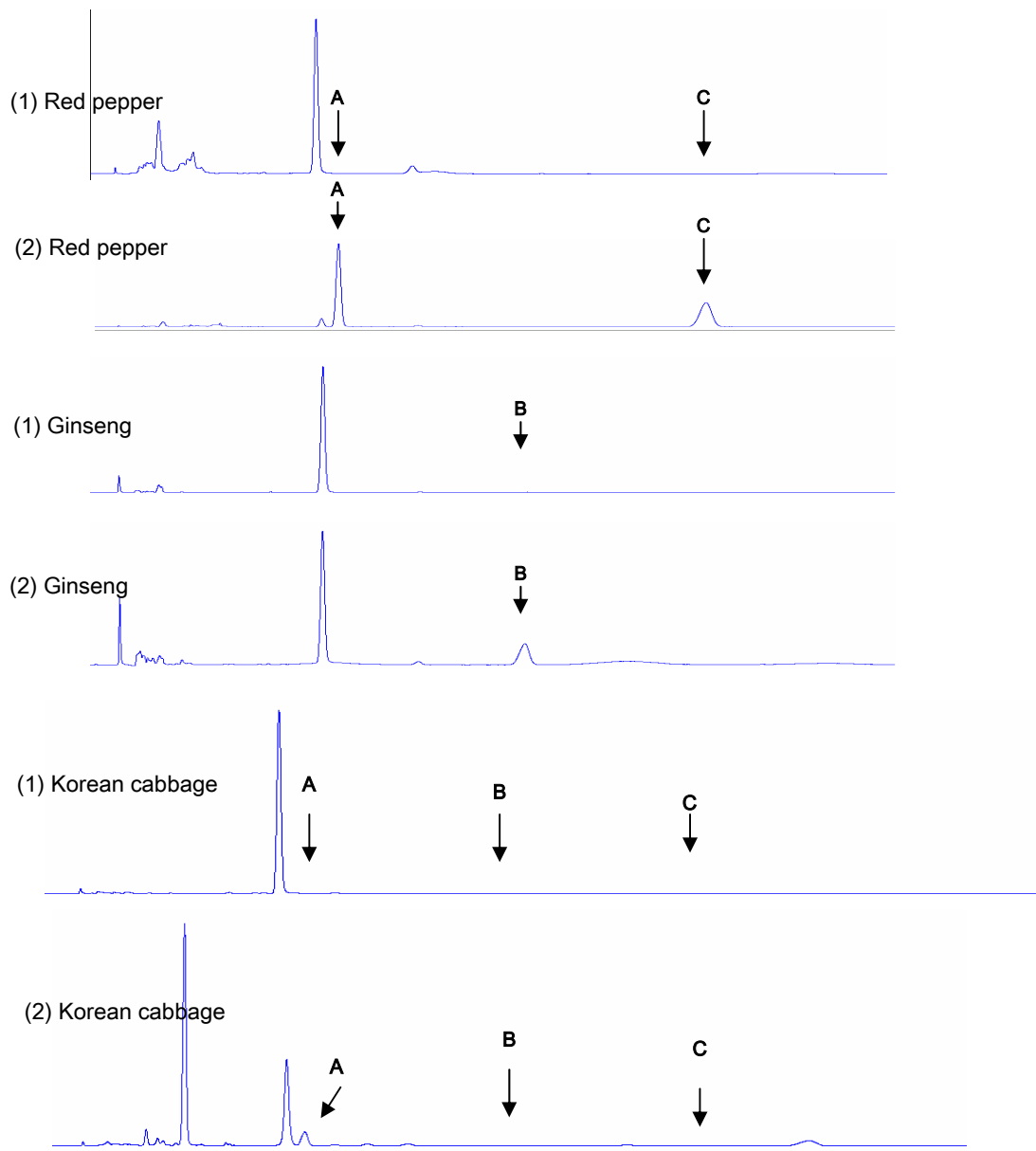


**Fig. 3 Typical chromatogram of dithiocarbamate residues**

(1) Sample blank

(2) Chinese matrimony vine sample spiked with nbam and propineb

C : Propylenebis(dithiocarbamate)(propineb)



**Fig. 4 Typical chromatogram of dithiocarbamate residues**

(1) Sample blank

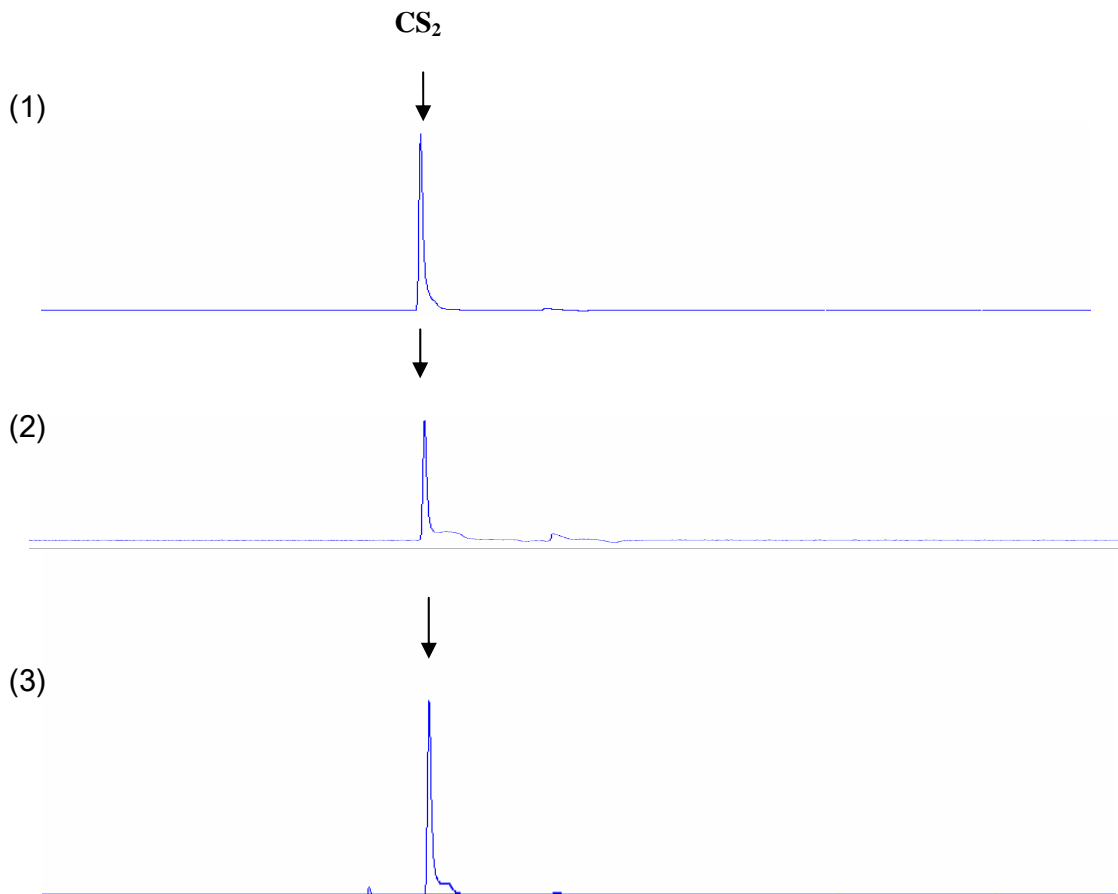
(2) sample spiked with thiram, nabam and propineb

A : Dimethyldithiocarbamate (ferbam, thiram and ziram)

B : Ethylenebis(dithiocarbamate) (maneb, mancozeb, metiram, nabam and zineb)

C : Propylenebis(dithiocarbamate)(propineb)

## 2. GC Method

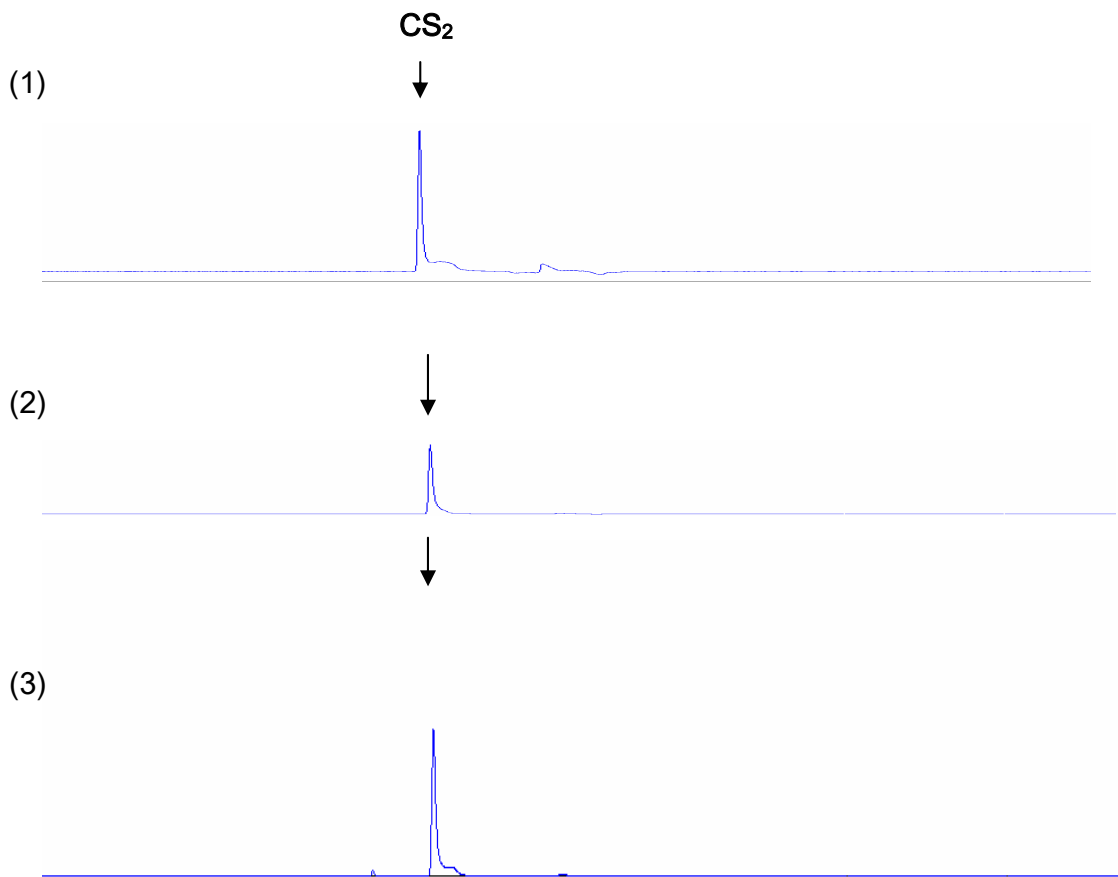


**Fig. 5 Typical chromatogram of dithiocarbamate residues by using  $\text{CS}_2$  method**

- (1) Standard of nabam
- (2) Cabbage sample blank
- (3) Cabbage sample spiked with nabam

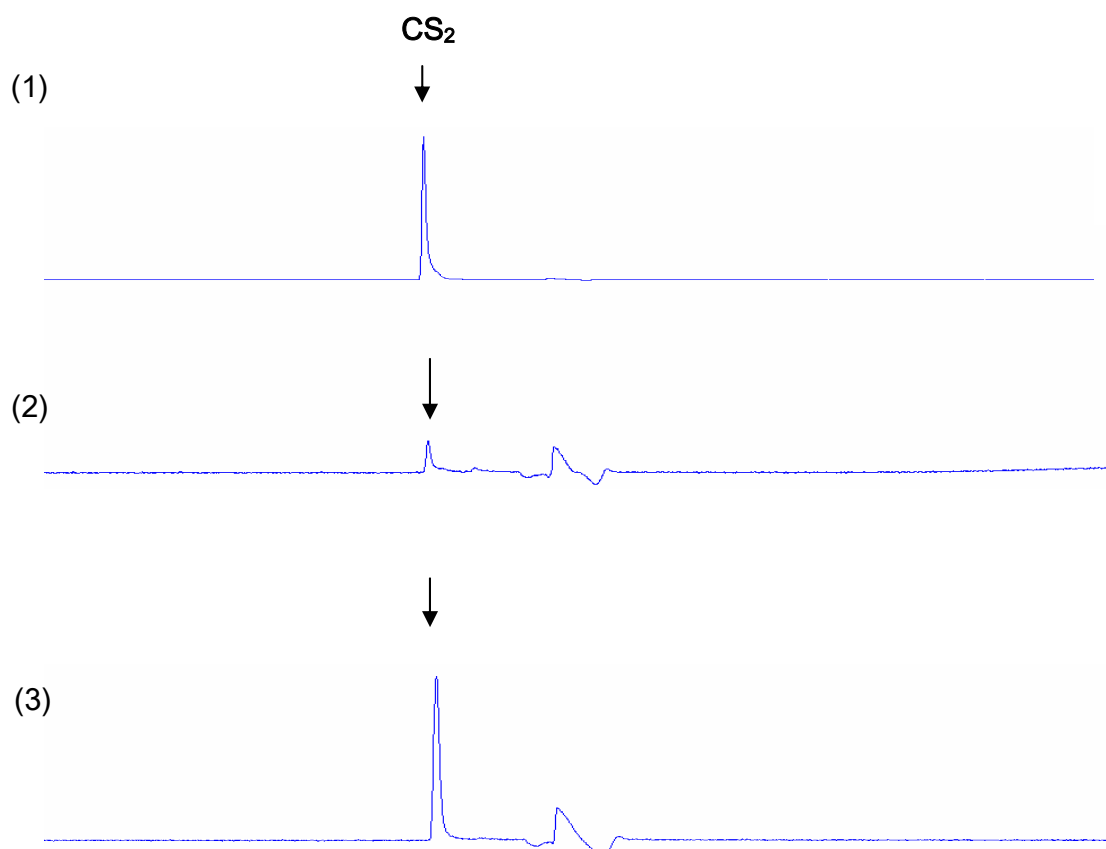
Limit of determination(LOD) : 0.005mg/kg





**Fig. 6 Typical chromatogram of dithiocarbamate residues by using  $\text{CS}_2$  method**

- (1) Standard of nabam
- (2) Korean cabbage sample blank
- (3) Korean cabbage sample spiked with nabam



**Fig. 7 Typical chromatogram of dithiocarbamate residues by using CS<sub>2</sub> method**

- (1) Standard of nabam
- (2) Red pepper sample blank
- (3) Red pepper sample spiked with nabam

**Table 1. Comparison of Recoveries**

	HPLC method			GC method(CS <sub>2</sub> )
	A	B	C	nabam
<b>Onion</b>	-	81.2±3.2	74.4±1.2	-
<b>Red pepper(dried)</b>	89.0±2.5	-	80.7±0.8	106.2±15.3
<b>Cabbage</b>	-	81.2±1.8	-	122.2±16.9
<b>Korean Cabbage</b>	-	85.9±2.6	-	112.5±17.1
<b>Grape</b>	76.9±1.6	108.8±3.4	112.5±3.2	77.7±8.5
<b>Ginseng</b>	-	-	95.9±2.5	83.5±10.4
<b>Chinese matrimony vine</b>	-	-	76.9±1.8	90.6±14.2

A : Dimethyldithiocarbamate, B : Ethylenebis(dithiocarbamate),

C : Propylenebis(dithiocarbamate)

**CANADA****Canadian methods currently in use:****1. DETERMINATION OF 285 PESTICIDES IN FRUITS & VEGETABLES WITH SOLID PHASE EXTRACTION (SPE) CLEAN-UP AND GC/MSD AND HPLC FLUORESCENCE DETECTION**

A representative sample is blended with acetonitrile and sodium chloride followed by separation of the 2 layers by centrifugation. An aliquot of the acetonitrile phase is concentrated, and cleaned up on an Envi-Carb SPE cartridge which is connected in series with an aminopropyl sep-pak. The pesticides are eluted from the cleanup column with acetonitrile:toluene 3:1. The eluant is concentrated, solvent exchanged, and split for analysis by GC/MSD for the GC amenable pesticides, and the carbamates by HPLC with post-column derivitization and fluorescence detection. (see list of pesticides in attached annex 1)

**2. DETERMINATION OF AMITRAZ IN FOOD BY GC/MSD**

The sample matrix is digested under acidic conditions, hydrolyzing Amitraz and its metabolites to 2,4-Dimethylaniline (2,4-DMA). The matrix is then made basic and extracted with isoctane. A portion of the extract is filtered, and the analyte is derivitized using Heptafluorobutyric Acid Anhydride, and concentrated. The instrumental analysis is performed by capillary Gas Chromatography with Mass Selective Detection.

**3. DETERMINATION OF BENOMYL IN FRUITS AND VEGETABLES BY HPLC-UV**

A representative sample is blended with ethyl acetate, filtered and concentrated. HCl is added and the acidified mixture is heated for one hour at 80°C to hydrolyze benomyl to carbendazim. After washing with hexane and ethyl acetate, the acidic aqueous phase is made basic by the addition of sodium carbonate solution. The carbendazim is extracted with ethyl acetate and the ethyl acetate extract is evaporated. The residue is dissolved in methanol and passed through a Florisil Sep-Pak cartridge. Analysis is performed by HPLC with photodiode array (PDA) detection.

**4. DETERMINATION OF THIABENDAZOLE IN FRUITS AND VEGETABLES BY HPLC-UV AND HPLC-FLUORESCENCE**

A representative sample is blended with acetonitrile and sodium chloride (NaCl). The layers are allowed to separate. A portion of the acetonitrile phase is concentrated and solvent-exchanged to the mobile phase. The quantitation is performed using HPLC with Photodiode Array detection, or with fluorescence detection where interfering matrix co-extractives are observed in UV.

**5. DETERMINATION OF ETU (2-IMIDAZOLIDINETHIONE) IN FRUITS AND VEGETABLES BY GC/MSD**

The ETU is extracted from the sample matrix using methanol, then derivitized by the alkylation of the thiocarbonyl group to form Benzylthio-2-imidazoline using benzyl chloride. The matrix is made acidic and washed with dichloromethane, then made basic, with the analyte extracted using dichloromethane. The extract is concentrated and derivitized further using Trifluoroacetic Anhydride. Quantitation is performed by capillary gas chromatography with a mass selective detector.

**6. DETERMINATION OF ORGANOCHLORINATED PESTICIDES AND PCBs IN EGG AND DAIRY PRODUCTS BY GC/ECD**

The fat, containing the organochlorine pesticides, is extracted from the dairy sample matrix with hexane using a blender.

The egg sample matrix is extracted with dichloromethane using a chromatographic column

The extracts are then purified using a Gel Permeation Chromatography (GPC) system, and the quantitation is performed by GC/ECD or GC/MS

7. DETERMINATION OF DAMINOZIDE IN APPLES BY GC/MSD

Daminozide in the sample is hydrolyzed in the presence of NaOH to form unsymmetrical dimethylhydrazine (UDMH). The generated UDMH is distilled from the matrix and reacts with salicylaldehyde to form salicylaldehyde dimethyl hydrazone, which is analyzed by GC/MSD.

8. DETERMINATION OF EBDC (ETHYLENE BIS-DITHIOCARBAMATES) IN FRUITS AND VEGETABLES BY HPLC WITH FLUORESCENCE DETECTION

A representative sample is digested with hydrochloric acid, and the resulting ethylenediamine is isolated with an ion exchange column, derivitized with o-phthalaldehyde (OPA) and determined by HPLC/Fluorescence detection.

9. DETERMINATION OF FORMETANATE IN FRUITS BY HPLC

Formetanate residues are extracted with acetone/methanol. After filtration, an aliquot is acidified and extracted with dichloromethane. The acidified aqueous portion is neutralized and extracted into dichloromethane. The extract containing formetanate is concentrated, re-dissolved in acetonitrile and quantitated using HPLC with a photodiode array detector.

10. DETERMINATION OF ABAMECTIN IN FRUITS AND VEGETABLES USING HPLC WITH FLUORESCENCE DETECTION

Abamectin is extracted from samples with hexane, with the extract then cleaned up using an aminopropyl (NH<sub>2</sub>) SPE column. The extract is then derivitized by reaction first with 1-methylimidazole and trifluoroacetic anhydride, and then methanolic ammonium hydroxide. The final derivitized extract is injected into an HPLC system with fluorescence detection.

## COMENTARIOS DE ARGENTINA

Argentina agradece la posibilidad de realizar comentarios al presente documento.

Los métodos de análisis son validados internamente en cada laboratorio y los laboratorios participan en test de proficiencia, en cumplimiento de la Norma ISO/IEC 17025. Se remite resumen y parámetros de validación, información de tres laboratorios, si bien en el país hay más laboratorios trabajando en el tema.

DETERMINACION DE PLAGUICIDAS ORGANOCLORADOS Y PCB'S EN GRASA POR CROMATOGRAFÍA GASEOSA CON DETECCIÓN POR CAPTURA DE ELECTRONES (GC-ECD)

### Laboratorio 1

Una porción representativa de la muestra es disuelta en Hexano y los Plaguicidas son extraídos y separados de la grasa por elución con solvente no polar en columna de vidrio que contiene Alúmina parcialmente desactivada. El eluato es cuidadosamente evaporado a un volumen de 1 ml y una alícuota es inyectada en el cromatógrafo gaseoso con detector de captura de electrones para la detección y cuantificación de los analitos por estándar externo utilizando una columna capilar de polaridad intermedia-alta. Para la confirmación de los plaguicidas, la muestra es inyectada en el cromatógrafo por una segunda columna capilar de polaridad baja aplicando el mismo programa de temperaturas.

**METODO:** PCP-ME N° 001 **REFERENCIA:** FSIS, Versión Julio Método CHC2

ANALITO	MATRIZ	MND (ng/g)	MNC (ng/g)	RANGO ANAL. (ng/g)	%REC	RANGO % R	SENSIBILID AD AREA/(µg/g)	REPR ODUC IB. (%)	INCE RTID. (%)
ALDRIN	GRASA	4,5	10,0	10 - 139	73	69-80	2244634,05	4,4	8,7
DIELDRIN	GRASA	3,2	6,0	6 - 137	97	92-100	1660409,95	2,9	5,8
Alfa- CLORDANO	GRASA	6,0	15,0	15 - 163	90	82-100	2180676,46	7,2	14,5
Gamma- CLORDANO	GRASA	4,3	11,0	11 - 143	87	75-96	2280067,11	6,9	13,7
OXICLORD ANO	GRASA	4,0	10,0	10 - 146	85	80-92	1883458,65	5,5	11,0
ENDRIN	GRASA	12,0	23,5	23.5 - 295	77	70-90	1863903,28	8,7	17,4
HEPTACLO RO	GRASA	4,7	9,5	9.5 - 152	97	82-106	1782682,03	6,6	13,1
HEPTACLO RO EPOXIDO	GRASA	2,8	5,1	5.1 - 135	86	82-89	2126620,19	2,7	5,4
HEXACLOR OBENCENO	GRASA	4,5	6,4	6.4 - 148	83	75-93	3379300,13	7,9	15,7
Alfa- HEXACLOR OCICLOHE XANO	GRASA	4,2	9,0	9 -142	79	71-87	2910541,12	6,8	13,6
Beta- HEXACLOR OCICLOHE XANO	GRASA	6,2	15,0	15 - 255	83	72-98	1799824,52	9,1	18,2
LINDANO	GRASA	4,1	9,5	9.5 - 138	91	82-109	2561478,87	11,9	23,9
o,p'-DDE	GRASA	15,4	29,8	29.8 - 263	86	75-90	1975941,99	5,3	10,7
p,p'-DDE	GRASA	16,0	32,1	32.1 - 272	87	75-90	2316605,67	5,6	11,3
o,p'-DDD	GRASA	15,1	33,2	33.2 - 281	95	82-101	1264165	5,9	11,8
p,p'-DDD	GRASA	16,1	28,0	28 - 292	99	85-104	1262745,76	5,8	11,5
o,p'-DDT	GRASA	23,1	48,0	48 - 179	85	80-96	1059073,64	6,1	12,2
METOXICL ORO	GRASA	23,7	52,0	52 - 153	80	71-88	499002,74	8,2	16,4
MIREX	GRASA	8,3	17,9	17.9 - 307	80	73-87	1790483,06	5,7	11,3
CONGENER E 28	GRASA	15,8	28,6	28.6 - 400	82	72-98	1324,75	8,8	17,5
CONGENER E 52	GRASA	15,9	30,5	30.5 - 400	76	68-82	1062,15	5,4	10,7
CONGENER	GRASA	8,6	15,9	15.9 - 400	92	85-95	1535,34	3,0	6,0

E 101									
CONGENER E 118	GRASA	13,7	26,1	26.1 - 400	102	92-108	1814,66	4,5	9,1
CONGENER E 138	GRASA	13,2	26,0	26 - 400	103	93-108	2006,42	3,8	7,5
CONGENER E 153	GRASA	18,2	35,5	35.5 - 400	93	82-106	1729,85	7,3	14,7
CONGENER E 180	GRASA	19,0	38,6	38.6 - 400	96	86-105	1579,12	6,8	13,7

DETERMINACION DE PLAGUICIDAS ORGANOCORADOS Y PCB's EN GRASA POR CROMATOGRAFÍA GASEOSA CON DETECCIÓN POR CAPTURA DE ELECTRONES (GC-ECD)

**Laboratorio 2**

Los plaguicidas organoclorados se extraen y separan del tejido graso por elución con hexano en una columna de alúmina parcialmente desactivada. El extracto se concentra hasta un volumen adecuado y se inyecta una alícuota en cromatógrafo gaseoso equipado con columnas empacadas (polar y no polar) y detector de captura electrónica, cuantificando contra estándar externo. Confirmación con columna de distinta polaridad.

ALCANCE: El método se utiliza para la identificación y cuantificación de residuos de plaguicidas organoclorados en tejido animal.

**METODO:** MA 15/9 **REFERENCIA:** FSIS CHC2 mod. \*FSIS CHC3 mod.

ANALITO	MATRIZ	MND (ug/Kg)	MNC (ug/Kg)	RANGO ANAL. (ug/Kg)	%REC	RANGO % R	SENSIBILIDAD Unidad area/ng	REPROD .	INCERTID .
HCb	GRASA	13	19	19 - 132	87,3	78-100	32526	4,7	9,4
a-HCH	GRASA	36	51	51 - 136	84,6	76-102	36413	5,4	10,8
g-HCH	GRASA	20	29	29 - 155	83,3	76-101	24730	5,4	10,8
b-HCH	GRASA	25	35	35 - 244	83,8	73-99	13141	5,4	10,8
o-CLD	GRASA	42	60	60 - 160	88,5	77-99	26127	5,2	10,4
HTX	GRASA	28	39	39 - 186	84,2	68-96	23572	7,2	14,4
a-CLD	GRASA	27	38	38 - 235	85,9	75-98	31348	5,8	11,6
HPT	GRASA	41	59	59 - 226	81,1	74-104	19260	8,3	16,6
ALD	GRASA	22	31	31 - 226	74,7	59-114	27564	14,6	29,2
g-CLD	GRASA	55	77	77 - 258	83,0	73-102	27473	9	18
DLD	GRASA	32	45	45 - 220	88,3	72-109	22886	8,8	17,6
op'DDE	GRASA	33	48	48 - 216	85,3	73-99	18389	7,9	15,8
pp'DDE	GRASA	25	35	35 - 220	84,8	63-98	21912	10,3	20,6
op'DDD	GRASA	76	108	108 - 216	87,2	66-99	59733	8,6	17,2
END	GRASA	27	39	39 - 228	89,5	68-100	1428	7,7	15,4
pp'DDD	GRASA	12	16	16 - 221	88,1	63-108	23347	10,8	21,6

MRX	GRASA	68	85	85 - 314	90,0	77-107	14154	7,1	14,2
MTX	GRASA	160	220	220 - 2328	92,4	79-113	12140	7,6	15,2
op'DDT	GRASA	57	87	87 - 240	89,8	72-105	12142	9,1	18,2
pp'DDT	GRASA	15	21	21 - 238	90,3	70-106	39177	9,1	18,2
CONG 28	GRASA	11,5	21,0	21 - 100	87,5	81-95	13433	4,9	9,8
CONG 52	GRASA	10,3	21,0	21 - 100	89,7	79-101	7744	5,5	11
CONG 101	GRASA	11,9	24,0	24 - 100	87,0	81-94	7782	4	8
CONG 118	GRASA	10,9	25,0	25 - 100	88,6	82-97	6507	4,9	9,8
CONG 138	GRASA	10,2	15,0	15 - 100	88,2	79-96	5482	4,8	9,6
CONG 153	GRASA	11,1	17,0	17 - 100	87,4	79-95	544	4,3	8,6
CONG 180	GRASA	13,9	23,0	23 - 100	85,9	76-94	636	4,9	9,8

### DETERMINACION DE PLAGUICIDAS ORGANOCLORADOS Y PCB's EN LECHE POR CROMATOGRAFÍA GASEOSA CON DETECCIÓN POR CAPTURA DE ELECTRONES (GC-ECD)

#### Laboratorio 1

A una porción representativa de la muestra se le agrega Metanol y la grasa es extraída con una mezcla de Hexano-Éter Etilico. Los Plaguicidas son extraídos y separados de la grasa por elución con solvente no polar en columna de vidrio que contiene Alúmina parcialmente desactivada. El eluato es cuidadosamente evaporado a un volumen de 1 ml y una alícuota es inyectada en el cromatógrafo gaseoso con detector de captura de electrones para la detección y cuantificación de los analitos por estándar externo utilizando una columna capilar de polaridad intermedia-alta. Para la confirmación de los plaguicidas, la muestra es inyectada en el cromatógrafo por una segunda columna capilar de polaridad baja aplicando el mismo programa de temperaturas.

**METODO:** PCP-ME N° 012 **REFERENCIA:** FSIS, Versión Julio Método CHC2

ANALITO	MATRIZ	MND (ng/g)	MNC (ng/g)	RANGO ANAL. (ng/g)	%REC PROM .	RANGO % R	SENSBILI DAD AREA/(µg/ g)	REPR ODUC IB.	INCERTI D.
ALDRIN	LECHE	0,364	0,738	0,738 - 4,579	86	80 - 95	2276065	5,7	11,4
DIELDRIN	LECHE	0,285	0,600	0,600 - 4,501	90	87 - 97	1732704	4,3	8,5
Alfa- CLORDANO	LECHE	0,235	0,417	0,417 - 4,730	83	78 - 88	2206148	4,0	8,1
Gamma- CLORDANO	LECHE	0,213	0,430	0,430 - 4,157	79	74 - 87	2326055	5,5	11,0
OXICLORDAN O	LECHE	0,478	0,782	0,782 - 4,241	78	73 - 83	1963355	4,2	8,4
ENDRIN	LECHE	0,495	1,000	1,000 - 18,895	93	86 - 97	1462647	4,9	9,8
HEPTACLORO	LECHE	0,329	0,745	0,745 - 4,997	92	85 - 104	1841300	6,7	13,3

HEPTACLORO EPOXIDO	LECHE	0,360	0,714	0,714 - 4,440	84	80 - 92	2216627	4,8	9,6
HEXACLOROB ENCENO	LECHE	0,369	0,708	0,708 - 4,872	83	70 - 100	3653763	11,9	23,8
Alfa- HEXACLOROC ICLOHEXANO	LECHE	0,470	0,790	0,790 - 4,656	78	68 - 93	3178930	10,9	21,2
Beta- HEXACLOROC ICLOHEXANO	LECHE	0,308	0,577	0,577 - 3,879	78	73 - 88	1740046	6,1	12,1
LINDANO	LECHE	0,498	0,964	0,964 - 4,547	82	74 - 91	2617450	7,5	14,9
o,p'-DDE	LECHE	0,439	0,821	0,821 - 7,637	84	76 - 93	2084134	6,2	12,3
p,p'-DDE	LECHE	0,507	1,002	1,002 - 7,906	83	76 - 89	23533001	5,6	11,3
o,p'-DDD	LECHE	0,392	0,794	0,794 - 8,174	92	85 - 98	1294204	4,5	9,0
p,p'-DDD	LECHE	0,374	0,700	0,700 - 8,489	96	89 - 102	1250213	4,4	8,8
o,p'-DDT	LECHE	1,293	2,161	2,161 - 23,568	85	76 - 93	1212499	6,2	12,5
p,p'-DDT	LECHE	0,514	1,118	1,118 - 18,195	94	88 - 106	1013878	6,8	13,6
METOXICLOR O	LECHE	1,156	2,034	2,034 - 19,658	95	90 - 101	393557	4,4	8,8
MIREX	LECHE	0,419	0,880	0,880 - 19,658	87	83 - 93	1993986	3,4	6,8
CONGENERE 28	LECHE	0,439	0,906	0,906 - 3,136	72,1	70 - 86	960539	7,8	15,6
CONGENERE 52	LECHE	0,361	0,768	0,768 - 3,136	73,4	69 - 86	796147	10,2	20,4
CONGENERE 101	LECHE	0,403	0,856	0,856 - 3,16	79,7	70 - 110	1159400	11,3	22,6
CONGENERE 118	LECHE	0,267	0,574	0,574 - 3,16	96,2	78 - 102	1179301	7,3	14,6
CONGENERE 138	LECHE	0,244	0,538	0,538 - 3,16	91,0	79 - 101	1327493	6,2	12,4
CONGENERE 153	LECHE	0,250	0,552	0,552 - 3,16	98,4	80 - 105	1320456	5,9	11,8
CONGENERE 180	LECHE	0,235	0,547	0,547 - 3,16	94,1	77 - 103	1322101	8,1	16,2



**DETERMINACION DE PLAGUICIDAS ORGANOCLORADOS Y PCB's EN MIEL POR CROMATOGRAFÍA GASEOSA CON DETECCIÓN POR CAPTURA DE ELECTRONES (GC-ECD)**

**Laboratorio 1**

Una porción representativa de la muestra de miel es disuelta en Metanol y sembrada en una columna de Florisil activado. Los Plaguicidas son eluidos con Hexano y el extracto se lleva a un volumen final de 10 ml. Una alícuota es inyectada en el cromatógrafo gaseoso con detector de captura de electrones para la detección y cuantificación de los analitos por estándar externo utilizando una columna capilar de polaridad intermedia-alta. Para la confirmación de los plaguicidas, la muestra es inyectada en el cromatógrafo por una segunda columna capilar de polaridad baja aplicando el mismo programa de temperaturas.

**METODO:** PCP-ME N° 021 **REFERENCIA:** Intern. J. Environ Anal Chem, Vol 57, pp. 63-71, 1994, Veterinary Drug Residues Second Edition. J. Chromatogr., 624, 353-367, 1992.

ANALITO	MATRIZ	MND (ng/g)	MNC (ng/g)	RANGO ANAL. (ng/g)	%REC	RANGO % R	SENSIBILIDAD AREA/(μg/g)	REPRODUCIB.	INCERTID.
ALDRIN	MIEL	5,2	10,0	10,0 - 125,9	91	78 - 101	5821,843	7,3	14,6
DIELDRIN	MIEL	5,3	10,4	10,4 - 119,8	91	80 - 106	3780,786	8,1	16,2
Alfa-CLORDANO	MIEL	3,3	6,2	6,2 - 79,7	93	81 - 107	5023,634	6,8	13,6
Gamma-CLORDANO	MIEL	3,2	6,9	6,9 - 78,6	92	80 - 105	4802,081	7,7	15,4
OXICLORDANO	MIEL	4,6	8,0	8,0 - 117,8	94	84 - 108	3461,133	7,1	14,2
Alfa-ENDOSULFAN	MIEL	3,5	6,9	6,9 - 121,5	78	72 - 86	4683,248	4,9	9,8
Beta-ENDOSULFAN	MIEL	4,6	9,1	9,1 - 118,3	76	70 - 88	4129,173	6,0	11,9
ENDOSULFAN SULFATO	MIEL	4,8	8,5	8,5 - 158,3	93	80 - 104	3331,646	5,9	11,8
ENDRIN	MIEL	5,4	10,0	10,0 - 159,0	95	81 - 110	3179,991	7,5	15,0
HEPTACLORO	MIEL	3,6	7,6	7,6 - 118,3	89	76 - 97	4075,250	7,4	14,8
HEPTACLORO EPOXIDO	MIEL	4,9	8,9	8,9 - 121,1	90	80 - 105	4090,174	7,6	15,2
HEXACLOROBENCENO	MIEL	2,9	5,1	5,1 - 87,6	79	70 - 91	6371,748	8,0	16,0
Alfa-HEXACLOROCICLOHEXANO	MIEL	3,7	6,2	6,2 - 81,7	91	72 - 109	5105,432	10,6	21,1
Beta-HEXACLOROCICLOHEXANO	MIEL	9,3	13,6	13,6 - 168,8	83	70 - 102	2263,122	10,8	21,6
LINDANO	MIEL	4,9	8,1	8,1 - 117,0	92	78 - 108	4449,425	8,3	16,6
o,p'-DDE	MIEL	4,3	8,3	8,3 - 124,4	97	84 - 110	3829,987	8,8	17,6

p,p'-DDE	MIEL	3,9	7,5	7,5 - 123,0	91	77 - 99	5351,866	7,4	14,8
o,p'-DDD	MIEL	7,8	14,1	14,1 - 245,8	90	76 - 102	2327,825	8,1	16,2
p,p'-DDD	MIEL	7,0	13,5	13,5 - 243,0	93	75 - 101	2721,386	7,2	14,4
o,p'-DDT	MIEL	6,7	10,9	10,9 - 161,0	92	79 - 107	2280,594	7,9	15,8
p,p'-DDT	MIEL	8,1	14,9	14,9 - 238,8	88	80 - 99	2367,119	7,0	13,9
METOXICLORO	MIEL	45,2	90,8	90,8 - 949,4	88	77 - 108	931,960	9,2	18,4
MIREX	MIEL	5,0	9,7	9,7 - 162,4	92	83 - 103	3016,969	6,0	12,0
CONGENERE 52	MIEL	4,8	8,7	8,7 - 198,7	94	83 - 105	1847,712	6,0	19,9
CONGENERE 101	MIEL	4,9	11,2	11,2 - 198,7	92	73 - 106	2787,095	7,4	14,7
CONGENERE 118	MIEL	4,1	8,6	8,6 - 198,7	94	77 - 103	3189,143	5,7	11,4
CONGENERE 138	MIEL	6,1	11,7	11,7 - 198,7	90	72 - 105	3657,809	7,1	14,2
CONGENERE 153	MIEL	4,9	9,1	9,1 - 198,7	94	73 - 103	3067,751	7,1	14,2
CONGENERE 180	MIEL	7,2	14,2	14,2 - 198,7	92	73 - 101	4028,698	8,8	17,7

### DETERMINACION DE PLAGUICIDAS ORGANOFOSFORADOS EN GRASA POR CROMATOGRAFÍA GASEOSA CON DETECCIÓN ESPECIFICA PARA FÓSFORO (GC-FPD)

#### Laboratorio 1

Una porción representativa de muestra es disuelta con Hexano y los Plaguicidas son extraídos con Acetonitrilo que se decanta sobre una solución acuosa de Sulfato de Sodio. Se re-extrae con Hexano y se concentra a un volumen de 1 ml. Los Plaguicidas son purificados en columna de Florisil y eluidos con Cloruro de Metileno. El eluato se concentra a 0.5 ml y una alícuota se analiza con el cromatógrafo gaseoso con detector específico para Fósforo para la detección y cuantificación de los analitos con estándar interno utilizando una columna capilar de polaridad baja. Para la confirmación de los plaguicidas, la muestra es inyectada en el cromatógrafo con otra columna capilar de distinta polaridad y/o con otro tipo de detector.

**METODO:** PCP-ME N° 022 **REFERENCIA:** FSIS. Versión 1991, ORP 1.1-16.

ANALITO	MATRIZ	MND (ng/g)	MNC (ng/g)	RANGO ANALIT. ( g/g)	%REC (promedio)	RANGO % REC	SENSBI LIDAD AREA/(µg/g)	REPRO DUCIB. (%)	INCER TID. (%)
Clorfenvinfós	Grasa	19,5	35,0	0.20 - 0.80	97,0	66 - 129	961,7	17,0	34,0
Clorpirifós	Grasa	7,0	15,0	0.10 - 0.40	88,0	50 - 121	1993,7	14,0	28,0
Cumafós	Grasa	41,0	63,0	0.20 - 0.80	81,0	50 - 103	981,0	18,0	36,0
Diazinón	Grasa	4,0	8,5	0.15 - 0.60	80,0	72 - 89	2576,4	5,0	10,0
Etilbromofós	Grasa	3,0	5,0	0.10 - 0.40	84,0	75 - 92	1815,1	5,0	10,0
Etión	Grasa	11,5	21,7	0.05 - 0.20	100,0	67 - 137	5775,1	17,0	34,0

Fenitrotión	Grasa	8,5	13,1	0.15 - 0.60	82,0	59 - 102	1851,2	13,0	26,0
Fentión	Grasa	6,0	14,0	0.10 - 0.40	80,0	69 - 108	2528,1	8,0	16,0
Metilbromofós	Grasa	5,0	8,0	0.10 - 0.40	93,0	81 - 104	1449,7	6,0	12,0
Metilparatión	Grasa	10,0	19,0	0.15 - 0.60	80,0	51 - 109	1669,8	8,0	16,0

## Laboratorio 2

La muestra se disuelve en éter de petróleo y luego se extrae con acetonitrilo saturado en éter de petróleo. Los extractos de acetonitrilo se diluyen con agua para lograr la partición de los residuos de plaguicidas en éter de petróleo. Los residuos contenidos en el concentrado de los eluatos se cuantifican por cromatografía gas líquido con detector N/P. Para confirmar se utiliza columna de distinta polaridad

**METODO:** MA 05/09 **REFERENCIA:** AOAC N°970.52

ANALITO	MATRIZ	MND (ng/g)	MNC (ng/g)	RANGO ANAL. (ng/g)	%REC	RANGO % R	SENSIBILI DAD Unidad area/ng	REPRO D.	INCE RTID.
CLORFENVIN FOS	GRASA	14	24	24-514	99,1	81-117	270,0	9,5	19,0
CLORPIRIFOS	GRASA	7	15	15-424	91,8	76-121	864,0	10,7	21,4
CUMAFOS	GRASA	25	40	40-1044	82,0	63-114	189,0	15,5	31,0
DIAZINON	GRASA	3	9	9-144	89,2	71-109	1192,0	10,4	20,8
ETILBROMOFOS	GRASA	8	17	17-354	92,9	62-102	707,0	12,3	24,6
METILBROMOFOS	GRASA	9	18	18-316	93,1	74-113	504,0	10,5	21,0
ETION	GRASA	8	14	14-146	86,8	66-106	1304,0	10,1	20,2
FENITROTION	GRASA	11	19	19-344	78,4	61-95	570,6	12,1	24,2
FENTION	GRASA	8	18	18-236	81,6	63-102	967,0	14,6	29,2

## DETERMINACION DE PLAGUICIDAS ORGANOFOSFORADOS EN HIGADO POR CROMATOGRAFÍA GASEOSA CON DETECCIÓN ESPECIFICA PARA FÓSFORO (GC-FPD)

### Laboratorio 1

Una muestra representativa de tejido es homogenizada y los Plaguicidas son extraídos con una mezcla de Acetato de Etilo-Hexano. El filtrado se concentra y se re-extrae con Acetonitrilo saturado en Hexano. Los Plaguicidas son purificados por columna de Celite-Carbón-Oxido de Magnesio y eluidos con Cloruro de Metileno. El eluato se concentra hasta un volumen final de 0.5 ml y una alícuota se analiza con el cromatógrafo gaseoso con detector específico para Fósforo para la detección y cuantificación de los analitos con estándar interno utilizando una columna capilar de polaridad baja. Para la confirmación de los plaguicidas, la muestra es inyectada en el cromatógrafo con otra columna capilar de distinta polaridad y/o con otro tipo de detector.

**METODO:** PCP-ME N° 002 **REFERENCIA:** FSIS. Versión 1991, ORP 1.1-16.

ANALITO	MATRIZ	MND (ng/g)	MNC (ng/g)	RANGO ANALIT. ( g/g)	%REC (promedio)	RANGO % REC	SENSBI LIDAD AREA/( µg/g)	REPRO DUCIB. (%)	INCER TID. (%)
Clorfenvinfos	Hígado	10,0	20,0	0.20 - 0.80	80,0	68 - 92	961,7	10,0	20,0
Clorpirifós	Hígado	10,0	23,0	0.10 - 0.40	71,0	61 - 83	1993,7	10,0	20,0
Cumafós	Hígado	24,0	55,0	0.20 - 0.80	92,0	77 - 106	981,0	11,0	22,0
Diazinón	Hígado	10,0	20,0	0.15 - 0.60	69,0	59 - 78	2576,4	11,0	22,0
Etilbromofós	Hígado	7,0	30,0	0.10 - 0.40	82,0	71 - 94	1815,1	6,0	12,0
Etión	Hígado	10,0	23,0	0.05 - 0.20	78,0	65 - 86	5775,1	7,0	14,0
Fenitrotión	Hígado	10,0	20,0	0.15 - 0.60	85,0	70 - 94	1851,2	10,0	20,0
Fentión	Hígado	7,0	20,0	0.10 - 0.40	83,0	71 - 105	2528,1	9,0	18,0
Metilbromofós	Hígado	10,0	24,0	0.10 - 0.40	70,0	59 - 81	1449,7	11,0	22,0
Metilparatión	Hígado	10,0	38,0	0.15 - 0.60	82,0	70 - 90	1669,8	8,0	16,0

### DETERMINACION DE PIETROIDES EN GRASA POR CROMATOGRAFÍA GASEOSA CON DETECCIÓN ESPECÍFICA PARA FÓSFORO (GC-ECD)

#### Laboratorio 2

En este procedimiento, una porción de grasa, previamente cortada en pequeños trozos, se extrae con acetonitrilo saturado en éter de petróleo. Luego de lavados con éter de petróleo, el extracto es evaporado. El residuo reconstituido es purificado en columna de florisil, cuyo eluido se inyecta en el cromatógrafo.

La sustancia se determina mediante cromatografía gaseosa con detector de captura de electrones (GC-ECD), se confirma utilizando una columna de distinta polaridad.

**METODO:** MA 18/09 **REFERENCIA:** FSIS. Versión 1991 modif.

ANALITO	MATRIZ	MND (ug/g)	MNC (ug/g)	RANGO ANAL. (ug/g)	%REC	RANGO % R	SENSBI LIDAD Unidad area/ng	REPRO D.	INCER TID.
CIALOTRINA	GRASA	13,7	30,3	30.3 - 66,8	87,3	107-72	1224572 25	23,6	47,2
cis-PERMETRINA	GRASA	30,9	63,9	63.9 - 210,9	81,6	98-70	1721390	17,2	34,4
trans-PERMETRINA	GRASA	31,2	61,0	61 - 201,7	86,9	100-75	2114445	15	30
CIFLUTRINA	GRASA	17,3	40,5	40.5 - 114,6	87,2	106-73	1115031 5	22	44
CIPERMETRINA	GRASA	15,1	39,6	39.6 - 112,5	90,5	107-77	7643299	15,7	31,4

FLUCITRINA TO	GRASA	7,4	18,4	18.4 - 272,5	89,3	106-74	1047112 0	17,2	34,4
FENVALERA TO	GRASA	9,4	20,4	20.4 - 56,55	96,7	111-87	7825711	12,2	24,4
DELTAMETRI NA	GRASA	34,5	79,0	79 - 120	92,0	124-73	7023274	26	52

### DETERMINACION DE CARBAMATOS EN TEJIDOPOR CROMATOGRFÍA LIQUIDA DE ALTA RESOLUCIÓN GASEOSA CON DETECCIÓN DE FLUORESCENCIA (HPLC-FLD)

#### Laboratorio 2

En este procedimiento, una porción de músculo, previamente picado y homogeneizado, se extrae con una mezcla de Etanol-Acetato de etilo 5:95. Luego de la evaporación de una alícuota del extracto, el residuo es purificado en columna de amino. Se analiza por HPLC-FLD, se aplica a músculo e hígado

**METODO:** MA 40/09 **REFERENCIA:** FSIS. Versión 1991.

ANALITO	MATRIZ	MND (ng/g)	MNC (ng/g)	RANGO ANAL. (ng/g)	%RE C	RANGO % R	SENSIB Unid.Area/n gr	REPRO D.	INCERTI D.
ALDICARB	MUSCULO	1,1	2,1	2,1 - 20	91	70 - 102,4	47,72	7,1	14,2
ALDICARB SULFOXIDO	MUSCULO	1,4	2,4	2,4 - 20	87	71,6 - 100,6	76,62	8,4	16,8
ALDICARB SULFONA	MUSCULO	1,6	3,3	3,3 - 20	91	80.6 - 110.6	90,75	7,9	15,7
CARBARYL	MUSCULO	9,3	15,7	15,7 - 100	92	73,7 - 106,6	60,80	10,6	21,3
CARBOFURAN	MUSCULO	6,0	11,5	11,5 - 100	91	72,4 - 104	35,88	9,4	18,9
3-HIDROXI CARBOFURAN	MUSCULO	5,9	11,7	11,7 - 100	90	77,8 - 105,7	33,81	9,4	18,8

### DETERMINACION DE AMITRAZ EN GRASA Y MIEL POR CROMATOGRFÍA GASEOSA CON DETECTOR DE ESPECTROMETRIA DE MASAS (GC-MS)

#### Laboratorio 2

El método se utiliza para la identificación y cuantificación de residuos de amitraz en tejido animal y miel. Amitraz [N-methylbis(2,4-xylyliminomethyl)amine], es un acaricida e insecticida activo contra un amplio rango de larvas e insectos. El presente método determina el contenido de Amitraz total ya que éste junto a sus metabolitos son convertidos, por hidrólisis alcalina, a 2,4 dimetilanilina, éste es un producto final estable que se determina directamente por GC-MS, sin derivatización. El método consiste en disolución de la muestra, purificación por columnas de C-18 (miel) o sílica gel (grasa), hidrólisis alcalina y determinación y cuantificación por GC-MS.

**METODO:** MA 42/09 **REFERENCIA:** Det.Total Amitraz Residue in Honey by GC/ ECD. Council Regulatory EEC Nro. 2377/90 PAM-VOL II y Analyst 1993 GC-MS Methods for the simultaneous det. Amitraz, Coumaphos, Cymazole, Fluvalinate in honey

ANALITO	MATRIZ	MND (ng/g)	MNC (ng/g)	RANGO ANAL. (ng/g)	%REC	RANGO % R	SENSIBIL Unidad area/ng	REPROD.	INCERTID.
AMITRAZ	GRASA	5,50	10,00	10 - 100	80,6	68-92	44,59	7,5	14,9
AMITRAZ	MIEL	4,00	10,00	10 - 100	75,8	63-89	0,2034	8,3	16,6

### DETERMINACION DE ABAMECTINA EN HIGADO, MÚSCULO Y LECHE POR CROMATOGRFÍA LIQUIDA DE ALTA RESOLUCIÓN CON DETECCIÓN DE FLUORESCENCIA (HPLC-FLD)

#### Laboratorio 2

Los compuestos en estudio se extraen de la **grasa** con Acetonitrilo y se separan de la misma físicamente por centrifuga y baja temperatura (-18 °C ). Luego el extracto es evaporado y se derivatiza con Metilimidazol y ácido trifluoroacético.

Una porción de **leche**, se extrae con Acetonitrilo y se purifica por columna de Alúmina. Se evapora a sequedad, se derivatiza con Metilimidazole-Trifluoroacético y se determina mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) con columna de Carbono 18 y detección fluorescente, a longitud de onda excitación 365 y de emisión 465nm El método es también aplicable a músculo e hígado (ave, bovino, porcino).

**METODO:** MA 48/09 **REFERENCIA:** Journal of AOAC vol. 83 N° 1 (2000) .Simultaneous det. Of Eprinomectin, Abamectin, Doramectin and Ivermectin in beef liver by HPLC-FLD

ANALITO	MATRIZ	MND (ng/g)	MNC (ng/g)	RANGO ANAL. (ng/g)	%REC	RANG O % R	SENSBILI DAD Unidad area/ng	REPR OD.	INCER TID.
ABAMECTI NA	HIG/MUSC	1,2	3	3.0-40.6	92,4	78-116	39,36	9,2	18,5
ABAMECTI NA	Leche	1,2	3	3.0-35.6	93,2	77-109	52,32	9,2	18,4

### DETERMINACIÓN DE PLAGUICIDAS EN FRUTAS Y HORTALIZAS CON PURIFICACIÓN POR EXTRACCIÓN EN FASE SÓLIDA Y CROMATOGRFÍA DE GASES CON DETECTORES ECD, FID Y FTD.

#### Laboratorio 3

Una porción representativa de la muestra del fruto u hortaliza es disuelta en una mezcla de hexano acetona y sembrada en una columna de Florisil activado. Los Plaguicidas son eluidos con la mezcla de solventes, reciben sonicación para favorecer la posterior extracción por vacío y el extracto se lleva a un volumen final estandarizado. Una alícuota es inyectada en el cromatógrafo gaseoso con detector de captura de electrones y por el detector de ionización por flama para la detección y cuantificación de los analitos por estándar externo utilizando una columna capilar de polaridad intermedia-alta. Para la confirmación de los plaguicidas, la

muestra es inyectada en el cromatógrafo por una segunda columna capilar de polaridad baja aplicando el mismo programa de temperaturas.

**METODO:** LCQ-FH N° 001 **REFERENCIA** *Official Methods* de AOAC INTERNATIONAL; *Pesticide Analytical Manual*, Administración de Alimentos y Medicamentos (FDA) EE.UU.; *Manual of Pesticide Residue Analysis*

### **DETERMINACIÓN DE 2,4 D EN CÍTRICOS CON PURIFICACIÓN POR EXTRACCIÓN EN FASE SÓLIDA Y CROMATOGRAFÍA GASEOSA CON DETECTOR ECD**

#### **Laboratorio 3**

Una porción representativa de la muestra de cítricos es disuelta en una mezcla de metanol cloruro de etileno y sembrada en una columna de Florisil activado. Los Plaguicidas son eluidos con la mezcla de solventes, reciben sonicación para favorecer la posterior extracción por vacío. Se concentra el analito por evaporación. El concentrado resultante de estéril con metanol acidificado. Se vuelve a concentrar y se lleva a un volumen final estandarizado con ciclohexano. Una alícuota es inyectada en el cromatógrafo gaseoso con detector de captura de electrones para la detección y cuantificación de los analitos por estándar externo utilizando una columna capilar de polaridad intermedia-alta. Para la confirmación de los plaguicidas, la muestra es inyectada en el cromatógrafo por una segunda columna capilar de polaridad baja aplicando el mismo programa de temperaturas.

**METODO:** LCQ-CI N° 002 **REFERENCIA** *Official Methods* de AOAC INTERNATIONAL; *Pesticide Analytical Manual*, Administración de Alimentos y Medicamentos (FDA) EE.UU.; *Manual of Pesticide Residue Analysis*

ANALITO	MATRIZ	MND (ppm)	RANGO ANAL. (ppm)	%REC	RANGO % R	INCERTID.
2,4 D	CITRICOS	0,01	2 - 8	95	90 - 100	15,8

### **DETERMINACION DE PLAGUICIDAS HEXATIAZOL Y MICROBUTANIL EN FRUTILLA POR CROMATOGRAFÍA GASEOSA CON DETECCIÓN POR CAPTURA DE ELECTRONES (GC-ECD)**

#### **Laboratorio 3**

Una porción representativa de la muestra del fruto es disuelta en metanol y sembrada en una columna de Florisil activado. Los Plaguicidas son eluidos con este solvente, reciben sonicación para favorecer la posterior extracción por vacío y el extracto se lleva a un volumen final estandarizado. Una alícuota es inyectada en el cromatógrafo gaseoso con detector de captura de electrones para la detección y cuantificación de los analitos por estándar externo utilizando una columna capilar de polaridad intermedia-alta. Para la confirmación de los plaguicidas, la muestra es inyectada en el cromatógrafo por una segunda columna capilar de polaridad baja aplicando el mismo programa de temperaturas.

**METODO:** LRQ-FR N° 003 **REFERENCIA** *Official Methods* de AOAC INTERNATIONAL; *Pesticide Analytical Manual*, Administración de Alimentos y Medicamentos (FDA) EE.UU.; *Manual of Pesticide Residue Analysis*

ANALITO	MATRIZ	MND (ppm)	RANGO ANAL. (ppm)	%REC	RANGO % R	INCERTID.
HEXATIAZOL	FRUTILLA	0,01	2 - 7	95	90 - 100	4,5

MICROBUTANIL	FRUTILLA	0,01	2 - 7	95	90 - 100	4,5
--------------	----------	------	-------	----	----------	-----

**DETERMINACION DE PLAGUICIDAS GUAZATINA, PROCLORAZ E IMAZALIL EN CITRICOS POR CROMATOGRAFÍA GASEOSA CON DETECCIÓN POR CAPTURA DE ELECTRONES (GC-ECD)**

**Laboratorio 3**

Una porción representativa de la muestra del fruto es disuelta en la mezcla de solventes hexano-acetato de etilo y sembrada en una columna de Florisil activado. Los Plaguicidas son eluidos con esta mezcla de solventes, reciben sonicación para favorecer la posterior extracción por vacío y el extracto se lleva a un volumen final estandarizado. Una alícuota es inyectada en el cromatógrafo gaseoso con detector de captura de electrones para la detección y cuantificación de los analitos por estándar externo utilizando una columna capilar de polaridad intermedia-alta. Para la confirmación de los plaguicidas, la muestra es inyectada en el cromatógrafo por una segunda columna capilar de polaridad baja aplicando el mismo programa de temperaturas.

**METODO:** LRQ-CI N° 004 **REFERENCIA** *Official Methods* de AOAC INTERNATIONAL; *Pesticide Analytical Manual*, Administración de Alimentos y Medicamentos (FDA) EE.UU.; *Manual of Pesticide Residue Analysis*

ANALITO	MATRIZ	MND (ppm)	RANGO ANAL. (ppm)	%REC	RANGO % R	INCERTID.
GUAZATINA	CITRICOS	0,01	2 - 8	95	90 - 100	4,5
PROCLORAZ	CITRICOS	0,01	2 - 8	95	90-100	4,5
IMAZALIL	CITRICOS	0,01	2 - 8	95	90-100	4,5

**DETERMINACION DE PLAGUICIDAS ORGANOCORADOS, ORGANOFOSFORADOS Y PIRETROIDES EN ACEITES ESENCIALES EN CITRICOS POR CROMATOGRAFÍA GASEOSA CON DETECCIÓN POR CAPTURA DE ELECTRONES (GC-ECD) Y DETECTOR DE IONIZACIÓN POR FLAMA (GC-FID)**

**Laboratorio 3**

Una porción representativa de la muestra del aceite esencial es disuelta en la mezcla de solventes hexano-acetona y sembrada en una columna de Florisil activado. Los Plaguicidas son eluidos con esta mezcla de solventes, reciben sonicación para favorecer la posterior extracción por vacío y el extracto se lleva a un volumen final estandarizado. Una alícuota es inyectada en el cromatógrafo gaseoso con detector de captura de electrones para la detección y cuantificación de los analitos por estándar externo utilizando una columna capilar de polaridad intermedia-alta. Para la confirmación de los plaguicidas, la muestra es inyectada en el cromatógrafo por una segunda columna capilar de polaridad baja aplicando el mismo programa de temperaturas.

**METODO:** LRQ-AC N° 005 **REFERENCIA** *Official Methods* de AOAC INTERNATIONAL; *Pesticide Analytical Manual*, Administración de Alimentos y Medicamentos (FDA) EE.UU.; *Manual of Pesticide Residue Analysis*

ANALITO	MATRIZ	MND	RANGO ANAL.	%REC	RANGO % R	INCERTID.
---------	--------	-----	----------------	------	--------------	-----------



		(ppm)	(ppm)			
HCB, Dieldrin, alfaHCH, PP'DDE, heptacloro, PP'DDT, mirex, gamaHCH, transpermetrina, Imidacloprid, dicofol, malation, tetradifon.	ACEITES CITRICOS	0,01	2 - 8	94	90 - 100	4,5

**DETERMINACION DE PLAGUICIDAS ORGANOCORADOS, ORGANOFOSFORADOS Y PIRETROIDES EN TOMATE POR CROMATOGRAFÍA GASEOSA CON DETECCIÓN POR CAPTURA DE ELECTRONES (GC-ECD) Y DETECTOR DE IONIZACIÓN POR FLAMA (GC-FID)**

**Laboratorio 3**

Una porción representativa de la muestra del tomate es disuelta en la mezcla de solventes hexano-acetato de etilo y sembrada en una columna de Florisil activado. Los Plaguicidas son eluidos con esta mezcla de solventes, reciben sonicación para favorecer la posterior extracción por vacío y el extracto se lleva a un volumen final estandarizado. Una alícuota es inyectada en el cromatógrafo gaseoso con detector de captura de electrones y por el detector de ionización por flama para la detección y cuantificación de los analitos por estándar externo utilizando una columna capilar de polaridad intermedia-alta. Para la confirmación de los plaguicidas, la muestra es inyectada en el cromatógrafo por una segunda columna capilar de polaridad baja aplicando el mismo programa de temperaturas.

**METODO:** LRQ-TO N° 006 **REFERENCIA** *Official Methods* de AOAC INTERNATIONAL; *Pesticide Analytical Manual*, Administración de Alimentos y Medicamentos (FDA) EE.UU.; *Manual of Pesticide Residue Analysis*

ANALITO	MATRIZ	MND (ppm)	RANGO ANAL. (ppm)	%REC	RANG O % R	INCERTID.
Heptacloro, clorotalonil, alfaendosulfan,, Ensodosulfan, delta HCH, clorpirifos, PP'DDD, tetradifon	TOMATE	0,01	2 - 8	93	90 -100	4,5

**DETERMINACION DE PLAGUICIDAS ORGANOCORADOS, ORGANOFOSFORADOS Y PIRETROIDES EN ACEITE DE SOJA POR CROMATOGRAFÍA GASEOSA CON DETECCIÓN POR CAPTURA DE ELECTRONES (GC-ECD)Y EL DETECTOR DE IONIZACIÓN POR FLAMA (GC-FID)**

**Laboratorio 3**

Una porción representativa de la muestra del aceite esencial es disuelta en la mezcla de solventes hexano-acetona y sembrada en una columna de Florisil activado. Los Plaguicidas son eluidos con esta mezcla de solventes, reciben sonicación para favorecer la posterior extracción por vacío y el extracto se lleva a un volumen final estandarizado. Una alícuota es inyectada en el cromatógrafo gaseoso con detector de captura de electrones y por el detector de ionización por flama para la detección y cuantificación de los analitos por estándar externo utilizando una columna capilar de polaridad intermedia-alta. Para la confirmación de los plaguicidas, la muestra es inyectada en el cromatógrafo por una segunda columna capilar de polaridad baja aplicando el mismo programa de temperaturas.

**METODO:** LRQ -AS N° 007 **REFERENCIA** *Official Methods* de AOAC INTERNATIONAL; *Pesticide Analytical Manual*, Administración de Alimentos y Medicamentos (FDA) EE.UU.; *Manual of Pesticide Residue Analysis*

ANALITO	MATRIZ	MND (ppm)	RANGO ANAL. (ppm)	%REC	RANGO % R	INCER TID.
Clorpirifos, fenitrotion, cipermetrina, Alfacipermetrina, deltametrina, Endosulfam, tetraconazole, Propiconazole, difenoconazole, Cyproconazole, trifloxystrobin, Ipconazole, tebuconazole, Epoxiconazole, pyroclostrobin, Carbenzadín, azoxistrobina, atrazina, 2-4D, metsulfuron	ACEITE DE SOJA	0,01	2 - 8	95	90 - 100	4,5

### DETERMINACION DE PLAGUICIDAS ORGANOCOLORADOS Y PCB's EN MIEL POR CROMATOGRAFÍA GASEOSA CON DETECCIÓN POR CAPTURA DE ELECTRONES (GC-ECD)

#### Laboratorio 3

Una porción representativa de la muestra de miel es disuelta en Metanol y sembrada en una columna de Florisil activado. Los Plaguicidas son eluidos con Hexano y el extracto se lleva a un volumen final de 10 ml. Una alícuota es inyectada en el cromatógrafo gaseoso con detector de captura de electrones para la detección y cuantificación de los analitos por estándar externo utilizando una columna capilar de polaridad intermedia-alta. Para la confirmación de los plaguicidas, la muestra es inyectada en el cromatógrafo por una segunda columna capilar de polaridad baja aplicando el mismo programa de temperaturas.

**METODO:** LRQ-MI N° 007 **REFERENCIA:** Intern. J. Environ Anal Chem, Vol 57, pp. 63-71, 1994, Veterinary Drug Residues Second Edition. J. Chromatogr., 624, 353-367, 1992.

ANALITO	MATRIZ	MND (ppm)	RANGO ANAL. (ppm)	%REC	RANGO % R	INCERTID.
Plaguicidas organoclorados	MIEL	0,01	2 - 8	97	90 - 100	4,5

### DETERMINACION DE DISTINTAS SUSTANCIAS EN ALIMENTOS DE ORIGEN VEGETAL

#### Laboratorio 4

Los principios activos se extraen de los productos de origen vegetal con solvente, se purifican y determinan por Cromatografía gaseosa (GC) o líquida de alta resolución (HPLC), con detectores de captura de electrones (GC-ECD), específico para fósforo (GC-FPD), de fluorescencia (FLD) o arreglo de diodos (DAD) según las características del analito.

ANALITO	MATRIZ	MND (mg/Kg)	MNC (mg/Kg)	%REC	Método de cuantificación
ABAMECTINA	PAPA	0,002	0,005	94,5	HPLC FLD

ACETAMIPRID	ACEITE	0,070	0,250	86,1	HPLC DAD
ACETAMIPRID	POROTO	0,020	0,050	89,8	HPLC DAD
BETACIFLUTRIN	SOJA	0,010	0,020	98	GC ECD
BISPIRIBAC SODICO	ARROZ	0,006	0,020	93	HPLC DAD
BUTRALIN	CEBOLLA	0,007	0,020	92	GC NPD
CIPROCONAZOLE	CEBADA	0,010	0,025	94,4	GC NPD
CLETODIM	SEMILLA DE ALGODÓN	0,075	0,250	84,6	HPLC DAD
CLORSULFURON	TRIGO	0,006	0,020	96,7	HPLC DAD
CIPRODINIL	VINO	0,200	0,600	87	HPLC DAD
CIROMAZINE	PAPA	0,070	0,250	88,2	HPLC DAD
DICLOFOP METIL	CEBADA	0,010	0,020	95,3	GC ECD
DIFENOCONAZOLE	SOJA	0,020	0,050	91	GC ECD
EPOXICONAZOLE	SOJA	0,002	0,005	95,4	GC ECD
FAMOXADONE	PAPA	0,010	0,040	93,7	GC ECD
FLUDIOXINIL	MANZANA PERA	0,300	1,000	92,7	HPLC DAD
FLUROXIPIR	CAÑA DE AZUCAR	0,020	0,070	86,2	GC ECD
FLUSILAZOLE	SOJA	0,002	0,005	90,6	GC NPD
CYAZOFAMID	TOMATE	0,020	0,070	94,7	HPLC DAD
IMAZAPIC	ARROZ	0,010	0,025	93,1	HPLC DAD
IMAZAPIR	ARROZ	0,010	0,025	88,3	HPLC DAD
IMAZETAPIR	ARROZ	0,003	0,010	87,8	HPLC DAD
IMIDACLOPRID	SOJA	0,001	0,002	98,1	HPLC DAD
LAMBDA - CYALOTRINA	TABACO	0,004	0,010	87,6	GC ECD
LAMBDA - CYALOTRINA	POROTO	0,003	0,007	94,8	GC ECD
LUFENURON	SOJA	0,003	0,010	98,8	HPLC DAD
MICLOBUTANIL	SOJA	0,002	0,007	89,5	GC NPD
PROCLORAZ	SOJA	0,006	0,025	86,9	HPLC DAD
TEBUCONAZOLE	SOJA	0,020	0,050	94,9	GC NPD
TETRACONAZOLE	SOJA	0,010	0,030	93,3	HPLC DAD
TIAMETOXAN	POROTO	0,001	0,004	97,3	HPLC DAD
TRIADIMEFON	SOJA	0,010	0,040	91,7	GC ECD

**DETERMINACION DE PLAGUICIDAS y OTROS COMPUESTOS ORGANOFOSFORADOS GC-MS O GC- FTIR (Cromatografía gaseosa acoplada a espectrofotometría infrarroja con transformada de Fourier)**

**Laboratorio 5**

Sistema de Detección: GCQ Finnigan equipado con una columna capilar ionización electrónica. Los compuestos son inyectados a partir de disoluciones en cloruro de metileno. El análisis de las muestras se realiza usando un cromatógrafo de gases Finnigan Mat GCQ cpm autosampler Finnigan A200S, acoplado a través de una línea de transferencia a un espectrofotómetro de masa Ion Trap Finnigan Mat GCQ.

Las condiciones de operación son las siguientes: volumen de inyección 1 ml (split flux 50 cm<sup>3</sup>/min); Gas carrier Helio, presión de cabeza de columna 7 psi; flujo constante de gas a una velocidad de 40 cm/sec.

Condiciones de Temperatura – Los compuestos buscados son analizados por el siguiente procedimiento de calentamiento:

Temperatura inicial 0°C durante 1 min, rampa 10 °C/min hasta 280 °C mantenida 10 min., llegando a un tiempo total de 30 min. Temperatura de inyección en el puerto: 250 °C; Línea de transferencia de temperatura, 275 °C; temperatura fuente de iones, 190 °C; presión 30-40 mTorr.

Los parámetros de espectrometría de masa son los siguientes: masa inicial 40, masa final 450: scan sweep 1 sec.

Columna CG: Restek Corp RTX 5MS, 5% phenyl-95% polidimetilsiloxano, ancho de film 0,25 mm, longitud 30 m, diámetro interno 0,25 mm.

Data collection y procesado – Los datos son procesados por medio de Gateway 2000 P5-75, software GCQ Analysis Finnigan Corporation version 2.2.

Alternativamente se utiliza CG-FTIR para caracterización de los compuestos.

ANALITO	RANGO ANAL.	%REC
Tetraetil ditiopirofosfato: Sulfotep	cualitativo	no determinado
Tetrametil ditiopirofosfato	cualitativo	no aplica
O-dietil 4-nitrofenil fosfato: Paraoxón	cualitativo	no determinado
Serie de 40 Di alquil alquifosfonatos	si	60 a 90

los datos de rendimiento.

Con respecto al párrafo 24 del mismo documento, en los laboratorios de nuestro país, se utiliza el *Manual Of Pesticide Residue Analysis-Deutsche Forschungsgemeinschaft, VCH Verlagsgesell-Schaft-Weinheim,FRG* para la determinación de ditiocarbamatos.

## GERMANY<sup>1</sup>

In para. 23 of the Circular Letter mentioned above Governments are invited to submit information on methods of analysis and their performance characteristics on a number of pesticides.

The German delegation can provide this type of information on various pesticides as follows.

### a) Chlormequat:

An internationally validated method of analysis exists for this active substance („Determination of Chlormequat and Mepiquat in Foods by Liquid Chromatography/Mass Spectrometry or Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry: Interlaboratory Study“, Alder & Startin: Journal of AOAC International Vol. 88 No. 6, 2005, S. 1762). Its results form the basis for the draft European Standards EN 16054 and EN 15055 (Annex 1 and 2).

<sup>1</sup> Due to very large size of files, all Annexes will be printed as CRD.

b) Benalaxyl, Cadusaphos, Cyprodinil, Methoxifenozone, Pyraclostrobin und Triforin:

In Germany, the suitability of the method of analysis by J. Klein und L. Alder mentioned in footnote 3 on page 2 of the Circular Letter has by now been confirmed for more than 150 active substances (Annex 3).

In the context of these proficiency tests also the 6 mentioned pesticides have been examined. The results of these proficiency tests are contained in Annex 4.

Furthermore, as Annex 5, we attach a statement by the Federal Office of Consumer Protection and Food Safety (BVL) with information on methods of analysis regarding other pesticides.

Finally, please find attached, as Annexes 6 and 7, information on the QuEChERS Method of the Pesticide Residues Laboratory of the CVUA Stuttgart.

## UNITED KINGDOM

1. There are several European standard methods not included in the German list.

BSEN 14185-1:2004 Determination of N-methyl carbamate residues.

PART 1:HPLC method with SPE clean up BS EN 14333:2004

Determination of benzimidazole fungicides carbendazim, thiabendazole and benomyl (as carbendazim)

Part 1 HPLC method with solid phase extraction clean-up

Part 2 -----with gel permeation chromatography

Part 3 -----with liquid/liquid clean up

2. There is a collaboratively studied method for chlormequat and mepequat progressing through the system.

3. There are quite a lot of compounds which will go through EN 12393 and which are not included in the Standard. Stewart Reynolds (CSL) coordinated an EU funded project which validated this method for a range of "newer" pesticides.

4. There is a validated method for maleic hydrazide.

5. Methods 3 and 4 use UV detection and are thus not very specific.

6. With regard to point 23 and 24, we would be happy to give out methods listed in the methods compendium. This might be done by providing a 'link' to the compendium, if you wish.

## DENMARK

## Substances, which are analyzed by the GC-MS/MS multi method in fruit and vegetables in Denmark

2-phenylphenol	Diflufenican	Pentachlorphenol*
Acephat	Dimethoat	Pentachlorthioanisol
Aclonifen	Dioxathion	Permethrin
Aldicarb sulfon	Diphenylamin	Phenthoat
Aldicarb sulfoxid	Disulfoton	Phorat
Aldrin	Ditalimfos	Phosalone
Atrazin	Endosulfan A	Phosmet
Azinphos-ethyl	Endosulfan B	Phosphamidon
Azinphos-methyl	Endosulfan sulfat	Phoxim
Azoxystrobin	Endrin	Pirimicarb
Benfuracarb	Ethion	Pirimiphos - ethyl
Bifenthrin	Etrimfos	Pirimiphos - methyl
Binapacryl	Fenarimol	Prochloraz
Biphenyl	Fenchlorphos	Procymidon
Bitertanol	Fenitrothion	Profenofos
Bromophos	Fenoxaprop-p-ethyl	Propargite
Bromophos - ethyl	Fenpropathrin	Propham
Bromopropylate	Fenpropidin	Propiconazole
Bupirimate	Fenpropimorph	Propyzamide
Buprofezen	Fenson	Prothiophos
Captafol	Fenthion	Pyrazophos
Captan	Fenvalerate	Pyrethrin
Carbaryl	Fludioxonil	Pyrimithanil
Carbofenthion	Flycythrinat	Quentozen
Carbofuran	Folpet	Quinalphos
Carbosulfan	Formothion	Simazine
Chlorbenzilat	Furathiocarb	Sulfotep
Chlorfenson	HCH-alfa	Tau-fluvalinat
Chlorfenvinphos	HCH - beta	Tebuconazole
Chlormephos	Heptachlor	Technazen
Chlorpropham	Heptachlorepoxyd-trans	TEPP
Chlorpropylate	Heptenophos	Tetrachlorvinphos
Chlorpyrifos	Hexachlorbenzen	Tetradifon
Chlorpyriphos - methyl	Idofenphos	Tetrasul
Chlorthalonil	Imazalil	Thiometon
Clofentezine	Iprodion	Tolclofos-methyl
Cyfluthrin	Isofenphos	Tolyfluanid
Cyhalothrin-lambda	Kresoxim-methyl	Traidimenol
Cypermethrin	Lindan	Triadimefon
Cyprodinil	Malathion	Triazophos
DDD - P,P	Mercarbam	Trichlorfon
DDE, pp-	Metalaxyl	Trichloronat
DDT, op-	Methamidophos	Trifloxystrobin
DDT, pp-	Methidathion	Vamidithion
Deltamethrin	Metoxychlor	Vinclozolin
Demeton-S-methyl	Mevinphos	Aldicarb (sum)
Demeton-S-methyl sulfon	Monocrotophos	Captan+folpet
Demeton-S-methyl-sulfoxid	Myclobutanil	Endosulfan (sum)
Dialiphos	Nuarimol	Dicofol (sum)
Diazinon	Omethoat	Heptachlor (sum)
Dichloran	Parathion	Triadimefon+triadimenol
Dichlorfluamid	Parathion - methyl	
Dichlorvos	Penconazole	
Dicofol	Pentachloranilin	
Dieldrin	Pentachloranisol	
Difenoconazole	Pentachlorbenzen	

**Substances, which are analyzed by the LC-MS/MS multi-method in fruit and vegetables in Denmark**

Acephat	Ethiofencarb
Aldicarb	Fenhexamid
Aldicarb-sulfon	Imazalil
Aldicarb-sulfoxid	Linuron
Aldicarb (sum)	Methamidophos
Benfuracarb	Methiocarb
Carbaryl	Methomyl
Carbendazim	Oxamyl
Thiophanat-methyl	Propoxur
Carbendazim (sum)	Thiabendazol

**Other methods used in fruit, vegetables and cereals in Denmark.**

Dithiocarbamates are analysed by spectrophotometry as CS<sub>2</sub>. The LOQ is 0,1 mg/kg.

Chlormequat and mepiquat are analyzed by LC-MS/MS in cereals and pears. The LOQ is 0,01 mg/kg

Glyphosate are analyzed by LC-MS/MS in cereals.