

DETERMINACIÓN SIMULTÁNEA DE QUIZALOFOP-P Y SUS DERIVADOS EN CEBOLLA, NARANJA Y PIMIENTO MEDIANTE UHPLC-ORBITRAP-MS

M. E. Hergueta-Castillo*, R. López-Ruiz y A. Garrido-Frenich

Grupo de Investigación "Química Analítica de Contaminantes (FQM-170)", Departamento de Química y Física, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Almería, E04120 Almería (España); Department of Chemistry and Physics, Research Centre for Mediterranean Intensive Agrosystems and Agri-Food Biotechnology (CIAIMBITAL), AgriFood Campus of International Excellence (ceiA3), University of Almería, E04120 Almería (Spain); *mhc048@inlumine.ual.es

INTRODUCCIÓN

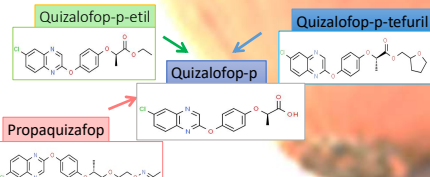
Los herbicidas son ampliamente utilizados para el control de malezas. Dentro de este grupo, se encuentra el compuesto quizalofop-p para el que, aunque su uso como herbicida no ha sido aprobado, sus progenitores (quizalofop-p-etil, quizalofop-p-tefuril y propaquizafop) pueden ser usados como productos fitosanitarios.

En este estudio se ha desarrollado y validado un método analítico para la determinación de quizalofop-p y sus derivados, quizalofop-p-etil, quizalofop-p-tefuril y propaquizafop, en cebolla, naranja y pimiento mediante cromatografía de líquidos de ultra alta presión acoplada a espectrometría de masas de alta resolución (UHPLC-ORBITRAP-MS). Para ello, se ha empleado como método de extracción el procedimiento QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe) versión tamponada EN 15662 con acetonitrilo como disolvente, y sin etapa de limpieza.

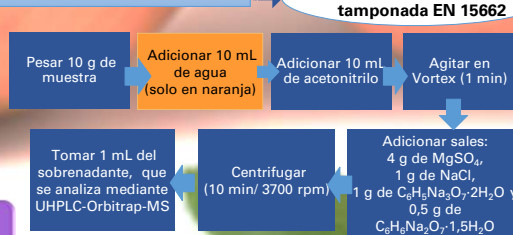
El método propuesto ha sido validado y los resultados obtenidos cumplen los criterios establecidos por la guía SANTE/12682/2019, obteniéndose recuperaciones aceptables entre 70-101% y resultados repetitivos (Relative Standard Deviation, RSD ≤ 20%). Tras el desarrollo y posterior validación del método analítico, éste fue aplicado al análisis de un total de 30 muestras en las diferentes matrices objeto de estudio. Todas estas muestras cumplen los MRLs establecidos para los analitos de estudio, excepto una muestra de la matriz de cebolla, que mostró un resultado de 567 µg/kg en quizalofop-p.

CONDICIONES EXPERIMENTALES

Los analitos objeto de estudio son los herbicidas: quizalofop-p, quizalofop-p-etil, quizalofop-p-tefuril y propaquizafop.



Método de extracción



Análisis de muestras



Condiciones cromatográficas

Composición fase móvil:
Agua 0,1% ácido fórmico 4 mM formiato de amonio (Eluyente A) + Metanol (Eluyente B)

% B	Tiempo (min)
5	0
100	0,5
100	2,5
0	8
0	8,5

Velocidad del flujo de la fase móvil: 0,2 mL/min
Volumen de inyección de la muestra: 10 µL
Columna analítica: Zorbax Eclipse Plus C18 (100 mm x 2,1 mm x 1,8 µm de tamaño de partícula)
Tª columna: 25°C
Tiempo de elución: 10 min

Condiciones espectrométricas

Sistema de ionización: ESI modo +
Modos de adquisición:
1. Full scan. Resolución de masa: 25.000 FWHM (scan time de 0,25 s).
2. AIF. Resolución de masa: 10.000 FWHM (scan time de 0,10 s).
Energía de colisión: 30 eV.

Voltaje de entrada: 4 kV
Gas sheath (N₂, N95%): 35
Gas auxiliar (N₂, N95%): 10
Voltaje de skimmer: 18 V
Voltaje del capilar: 35 V
Temperatura heater: 305°C
Tª del capilar: 300°C

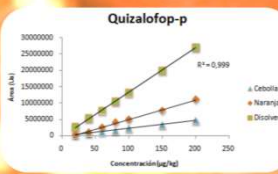
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Parámetros espectrométricos para los analitos objeto de estudio.

Analito	Ion característico		Iones fragmento		
	Masa exacta (m/z)	Error de masa (ppm)	Masa exacta (m/z)	Fórmula molecular	Error de masa (ppm)
Quizalofop-p	345,06366	1,0	299,05818	C ₁₆ H ₁₂ O ₂ N ₂ Cl	1,9
			244,03979	C ₁₃ H ₉ ON ₂ Cl	-0,5
			271,06327	C ₁₅ H ₁₂ ON ₂ Cl	0,5
Quizalofop p-etil	373,09496	1,3	299,05818	C ₁₆ H ₁₂ O ₂ N ₂ Cl	0,9
			271,06327	C ₁₅ H ₁₂ ON ₂ Cl	0,9
			243,06835	C ₁₄ H ₁₂ N ₂ Cl	0,5
Quizalofop p-tefuril	429,12118	1,5	299,05818	C ₁₆ H ₁₂ O ₂ N ₂ Cl	0,9
			271,06327	C ₁₅ H ₁₂ ON ₂ Cl	-0,7
			243,06835	C ₁₄ H ₁₂ N ₂ Cl	0,4
Propaquizafop	444,13207	1,8	327,05310	C ₁₇ H ₁₂ O ₃ N ₂ Cl	0,7
			299,05818	C ₁₆ H ₁₂ O ₂ N ₂ Cl	0,9
			271,06327	C ₁₅ H ₁₂ ON ₂ Cl	1,8

VALIDACIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO

Linealidad de Quizalofop-p



Efecto matriz

Analito	Matriz	Efecto matriz (%)
Quizalofop-p	Cebolla	-66,11
	Naranja	-55,81
Quizalofop-p-tefuril	Cebolla	-79,69
	Naranja	-47,92
Quizalofop-p-etil	Cebolla	-76,57
	Naranja	-41,53
Propaquizafop	Cebolla	-76,36
	Naranja	-44,40

LOQ

LOQ = 20 µg/kg

Recuperación (%) de cebolla

Analito	Concentración (µg/kg)	R (%) (n=5)
Quizalofop-p	20	79
	200	94
Quizalofop-p-tefuril	20	96
	200	85
Quizalofop-p-etil	20	90
	200	84
Propaquizafop	20	96
	200	84

Recuperación (%) de naranja

Analito	Concentración (µg/kg)	R (%) (n=5)
Quizalofop-p	20	70
	200	92
Quizalofop-p-tefuril	20	101
	200	83
Quizalofop-p-etil	20	97
	200	83
Propaquizafop	20	98
	200	88

Guía SANTE/12682/2019 establece aceptables valores de recuperación y precisión: 70-120%

COMPROBACIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO EN LA MATRIZ DE PIMIENTO

Efecto matriz

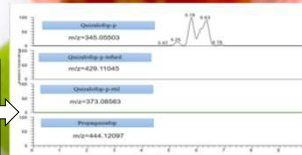
Analito	Efecto matriz (%)
Quizalofop-p	-47,97
Quizalofop-p-tefuril	-16,54
Quizalofop-p-etil	-38,42
Propaquizafop	-28,59

Veracidad y precisión a 20 µg/kg

Analito	Recuperación (%) (n=5)	Precisión (%) (n=5)
Quizalofop-p	97	3
Quizalofop-p-tefuril	84	4
Quizalofop-p-etil	80	4
Propaquizafop	88	6

ANÁLISIS DE MUESTRAS

Todas las muestras han mostrado resultados negativos (<20 µg/kg), a excepción del compuesto quizalofop-p, que ha obtenido un resultado positivo de 567 µg/kg en una muestra de cebolla.



CONCLUSIONES

- Se ha desarrollado y validado un método analítico para la determinación simultánea de quizalofop-p y sus derivados en frutas y hortalizas, mediante UHPLC-Orbitrap-MS.
- Se ha optimizado un método de extracción sencillo para los 4 analitos objeto de estudio en las matrices de cebolla, naranja y pimiento, basado en el procedimiento QuEChERS versión tamponada EN 15662.
- La metodología se ha validado ofreciendo resultados veraces y reproducibles, con un LOQ de 20 µg/kg.
- El método propuesto fue aplicado al análisis de 30 muestras. Todas estas muestras cumplen los MRLs establecidos para los analitos de estudio, excepto en una muestra de la matriz de cebolla (567 µg/kg) en quizalofop-p.