

# A QS tanúsítványrendszer szerint mérendő egyedi peszticid módszerek szakmai kihívásai

Katona Mária, Nagy Fanni, Tóth Emese, Vicsai Andrea Zsuzsanna, Tereh Balázs, Dési Eszter  
XIII. Hungalimentaria konferencia  
2021. 11. 09-10.



## Peszticid szermaradék screening módszer

MSZ EN 15662:2018

Quick Easy Cheap Effective Rugged Safe

QuEChERS-módszer

Kb. 650 hatóanyag, folyamatosan bővülő módszer

GC-MS/MS technika

LC-MS/MS technika

Alsó méréshatár: 2 - 50 µg/kg (mátrixtól függően)



NEMZETI AKKREDITÁLO HATÓSÁG

A DOKUMENTUMOT DIGITÁLIS  
ALÁÍRÁSSAL LÁTTA EL:

AVDH SIGN



## RÉSZLETEZŐ OKIRAT (2)

a NAH-1-1009/2019 nyilvántartási számú akkreditált státuszhoz

1. Az akkreditált szervezet neve és címe:

**WESSLING Hungary Környezetvédelmi, Élelmiszerbiztonsági Egészségvédelmi és Minőségügyi Szolgáltató Kft.**

**Élelmiszerbiztonsági Üzletág Élelmiszervizsgáló Laboratórium,**  
1045 Budapest, Anonymus utca 6.

## Erősen poláris komponensek meghatározása (QuPPE-módszer)

Quick Method for the Analysis of Highly Polar Pesticides in Food Involving Extraction with Acidified Methanol and LC- or IC-MS/MS Measurement

Egyedi módszerek: glifozát, klorát/perklorát, klórmekvát/mepikvát, flonikamid, amitráz stb.

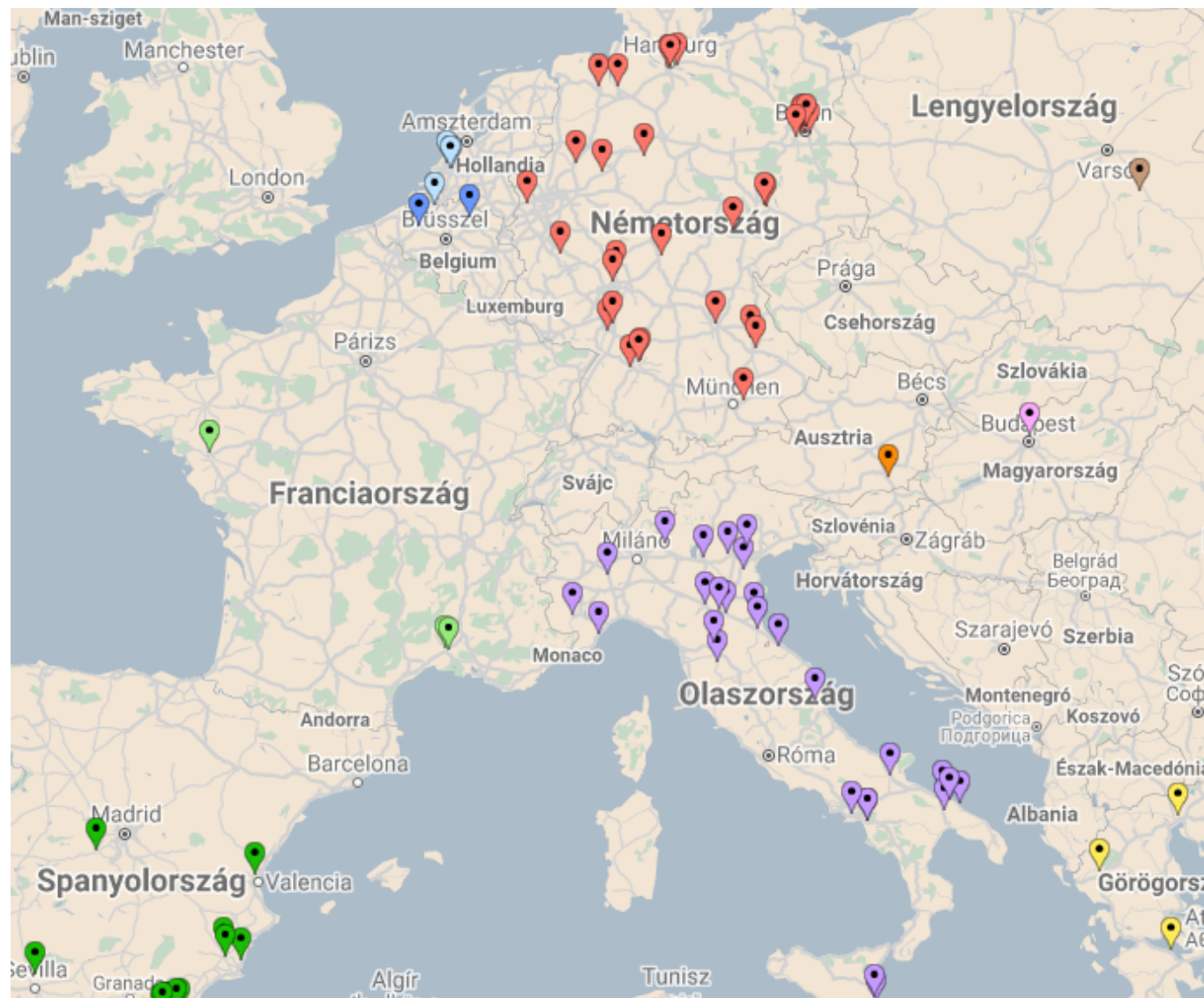
Forrás:

[https://www.eurl-pesticides.eu/userfiles/file/EurlSRM/EurlSrm\\_meth\\_QuPPE\\_PO\\_V12.pdf](https://www.eurl-pesticides.eu/userfiles/file/EurlSRM/EurlSrm_meth_QuPPE_PO_V12.pdf)



# QS tanúsítvány előfeltételei

- MRL: Regulation (EC) No. 396/2005
- Akkreditáció EN ISO/IEC 17025 szerint
- SANTE/12682/2019
- Multi módszerek GC-MS/MS és LC-MS/MS
- Módosított multi módszerek – pl. savas peszticidek  
(EU Reference Laboratory for Single Residue Methods)
- Évente QS körvizsgálat
- Akut referencia dózis (ARfD)





Product	Risk group <sup>1</sup>	Wholesale/Preparation and Processing: one sample per ...t QS purchased produce; but at least one sample	Multi-methods	Dithiocarbamates	Inorganic total bromide	Nitrate	Chlormequat / Mepiquat	Dithianon	Ethephon	Phenoxyalkane carboxylic acids (alkaline hydrolysis)	Matrine (Single method only required for positive findings from the multimethod) <sup>3</sup>	Fenbutatin oxide	QAV	Morpholine	Phosphonic acid	Sulphur dioxide (SO <sub>2</sub> )	Heavy metals (Cadmium, Lead)	Maleic hydrazide	Glyphosate	Diquat / Paraquat
---------	-------------------------	---	---------------	------------------	-------------------------	---------	------------------------	-----------	----------	--	---	------------------	-----	------------	-----------------	------------------------------------	------------------------------	------------------	------------	-------------------

## 1. FRUITS FRESH OR FROZEN; NUTS

### 1) Citrus fruit

Grapefruit (Shaddocks, pomelos, sweeties, tangelo, ugli and other hybrids)	3	875	x							O(2, 4-D)	x	o	o	o							
Grapefruit (Shaddocks, pomelos, sweeties, tangelo, ugli and other hybrids) (China, South Africa, Turkey)	7	170	x							O(2, 4-D)	x	o	o	o							
Oranges	1	2500	x						x*	O(2, 4-D)	x	o	o	o							
Lemons	2	1600	x						O*	O(2, 4-D)	x	o	o	o							

- 1,4-Dimethylnaphthalene
- 1-Naphthylacetamide and 1-Naphthylacetic acid (sum, expressed as 1-Naphthylacetic acid)
- Ametoctradin
- Clopyralid
- Cyantraniliprole
- Dichlorprop
- Fenpyrazamine
- Flufenacet (fluthiamide)
- Flufenacet, total-
- Flumioxazin
- Flupyradifurone
- Flutolanil
- Fluxapyroxad
- Forchlorfenuron
- Icaridine (Picaridin)
- Isofetamid
- Isopyrazam
- Isoxaflutole, sum
- MCPA and MCPB (MCPA, MCPB including their salts, esters + conjugates expressed as MCPA)
- Metamitron
- Metobromuron
- Metribuzin
- Milbemectin, sum
- Nicotine
- Oxathiapiprolin
- Penthiopyrad
- Pyrethrins sum
- Quizalofop, sum
- Spinetoram
- Sulfoxaflor sum
- Valifenalate

## Savas komponensek:

Naphthylacetic acid  
Clopyralid  
Isoxaflutole metabolitok

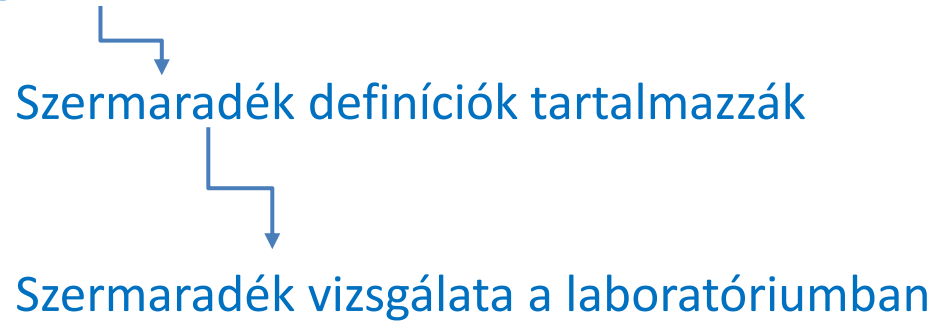
MCPA és MCPB  
Quizalofop  
Haloxifop  
2,4-D  
Fluazifop

## QuPPE komponensek:

Matrine  
Nicotine

# Peszticid konjugátumok

- Növényi detoxifikációs folyamatok → Peszticid konjugátumok
- Ugyanazon peszticid esetében a konjugátum képződés függ pl.
  - a növény fajtájától,
  - peszticid alkalmazás módjától és idejétől
  - környezeti hatásoktól.
- A növény fogyasztáskor majd emésztésekor a konjugátumok hidrolizálnak, a szervezet számára hozzáférhetővé válnak
- Toxikológiailag relevánsak



## Fluazifop

**Status under [Reg. \(EC\) No 1107/2009](#) Not approved**  
 (repealing [Directive 91/414/EEC](#))

<b>Legislation</b>	<a href="#">2002/2076</a>	Old legislation
<b>Date of approval</b>		Expiration of approval
<b>RMS</b>		Co-RMS
<b>Category</b>	HB - Herbicide	Risk Assessment
<b>Type</b>		
<b>Remarks</b>		

**EU - Maximum Residue Levels**

Legislation	Annexes
<a href="#">Reg. (EC) No 149/2008</a> <a href="#">Reg. (EC) No 839/2008</a> <a href="#">Reg. (EU) 2016/1</a> <a href="#">Reg. (EU) 2016/1015</a> <a href="#">Reg. (EU) 2017/171</a>	Fluazifop-P (sum of all the constituent isomers of fluazifop, its esters and its conjugates, expressed as fluazifop) Annex II <span style="float: right;">MRLs &gt;</span>

**Annexes**

**Fluazifop-P (sum of all the constituent isomers of fluazifop, its esters and its conjugates, expressed as fluazifop)**  
 Annex II MRLs >

## 2,4-D

PAGE CONTENTS

Status under Reg

Authorisation

Maximum Residue Levels

Classification

Toxicological information

Related resources

Search Active Substances

Download MRLs Data

Status under [Reg. \(EC\) No 1107/2009](#)

(repealing [Directive 91/414/EEC](#))

Approved

Legislation	<a href="#">Reg. (EU) No 540/2011</a> <a href="#">Reg. (EU) 2015/2033</a>	Old legislation	<a href="#">01/103/EC</a> <a href="#">Reg. (EU) 2015/1885</a> <a href="#">2010/77/EU</a>
Date of approval	01/01/2016	Expiration of approval	31/12/2030
RMS	EL	Co-RMS	PL
Category	HB - Herbicide   PG - Plant growth regulator	Risk Assessment	EFSA
Type			

Table 5: Examples of possibly relevant 2,4-D esters

methyl~	2-ethylhexyl~	polypropoxybutyl~
ethyl~	nonyl~	tripropylene glycol~
propyl~	ethoxyethoxyethyl~	polypropylene glycol~
isopropyl~	ethoxyethoxypropyl~	propylene glycol butyl ether~
butyl~	butoxypropyl~	propylene glycol isobutyl ether~
isobutyl~	2-butoxyisopropyl~	chlorocrotyl~
octyl~	butoxy ethoxy propyl~	tetrahydrofurfuryl~
2-octyl~	butoxy polyethoxypropyl~	

## EU - Maximum Residue Levels

Legislation

Annexes

[Reg. \(EC\) No 149/2008](#)

[Reg. \(EU\) 2019/1791](#)

[Reg. \(EU\) No 1317/2013](#)

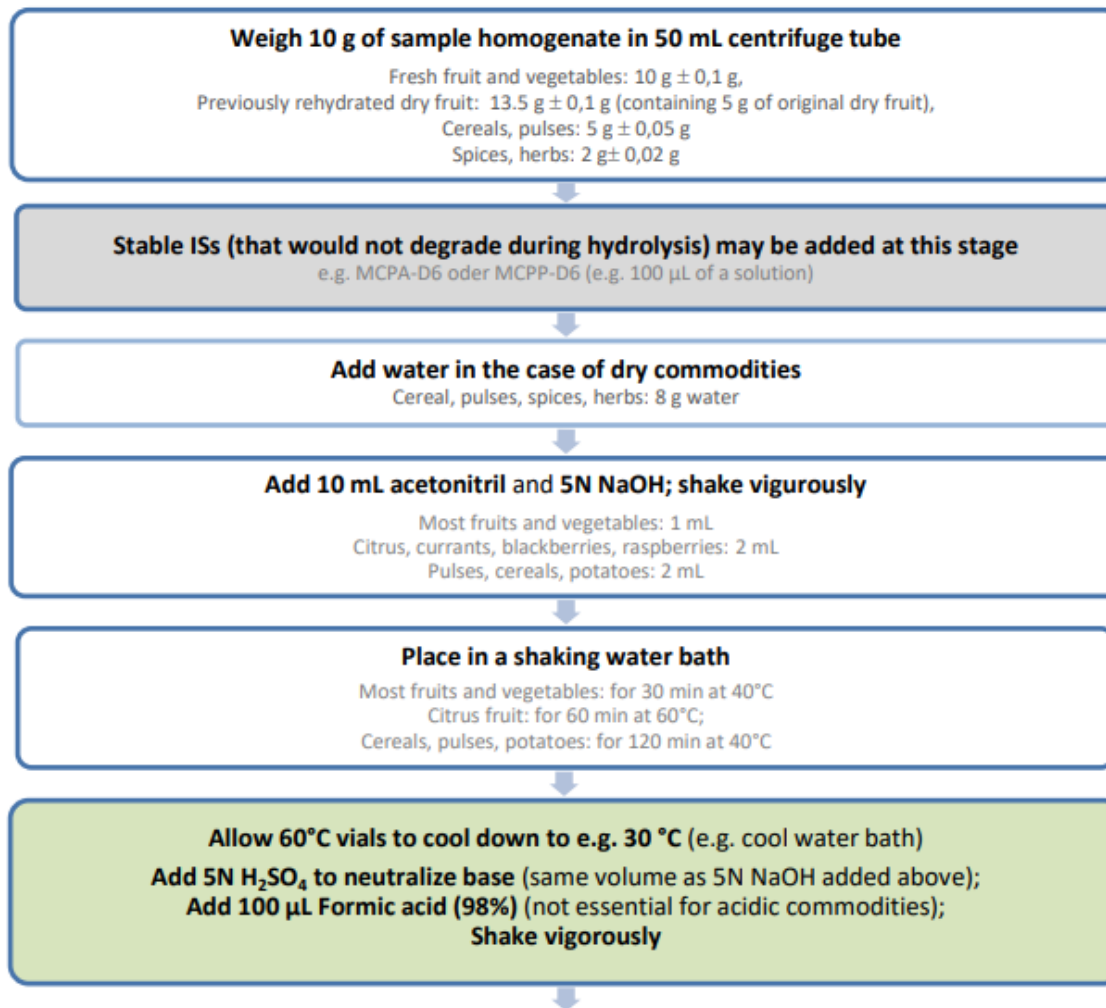
2,4-D (sum of 2,4-D, its salts, its esters and its conjugates, expressed as 2,4-D)

Annex II

MRLs >







Magas víztartalmú mátrix: alma

Magas víz- és savtartalmú mátrix: málna

Spike:

10 és 100 µg/kg

2,4-D metil-észter

Fluazifop-butil

Haloxyfop-butil

Quizalofop-ethyl

ISTD:

2,4-D-D3

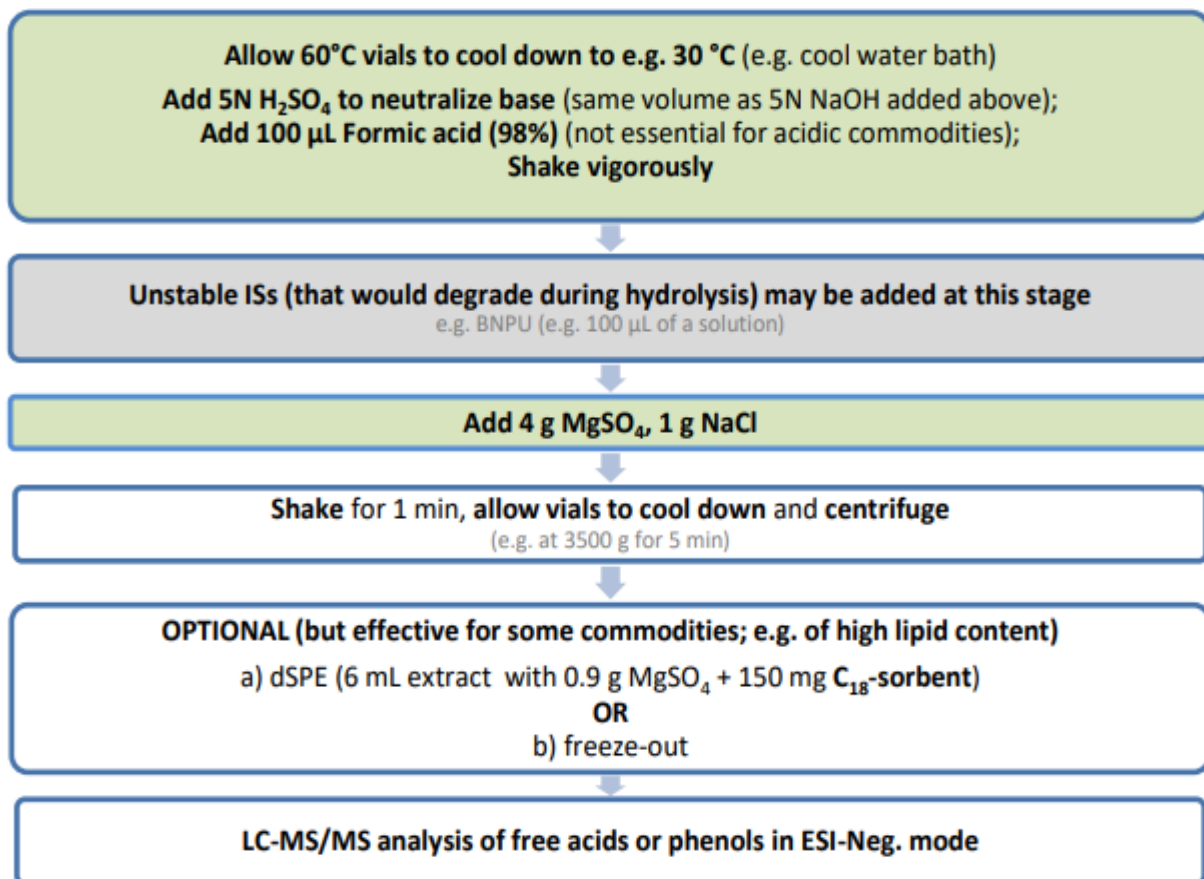
Diuron-D6



60 perc 40°C



30 perc 40°C



## 2,4-D-metil-észter oldattal adalékolt minták vizsgálata, visszanyerés

Number	Name	Calculated concentration (ppb)	Recovery (%)	Average (%)	Standard deviation (%)	Relative standard deviation (%)
1	apple_1_sp10	10,7495	107,495	103,417	10,090	9,757
2	apple_2_sp10	9,6346	96,346			
3	apple_3_sp10	9,9879	99,879			
4	apple_4_sp10	8,918	89,180			
5	apple_5_sp10	11,621	116,210			
6	apple_6_sp10	11,139	111,390			

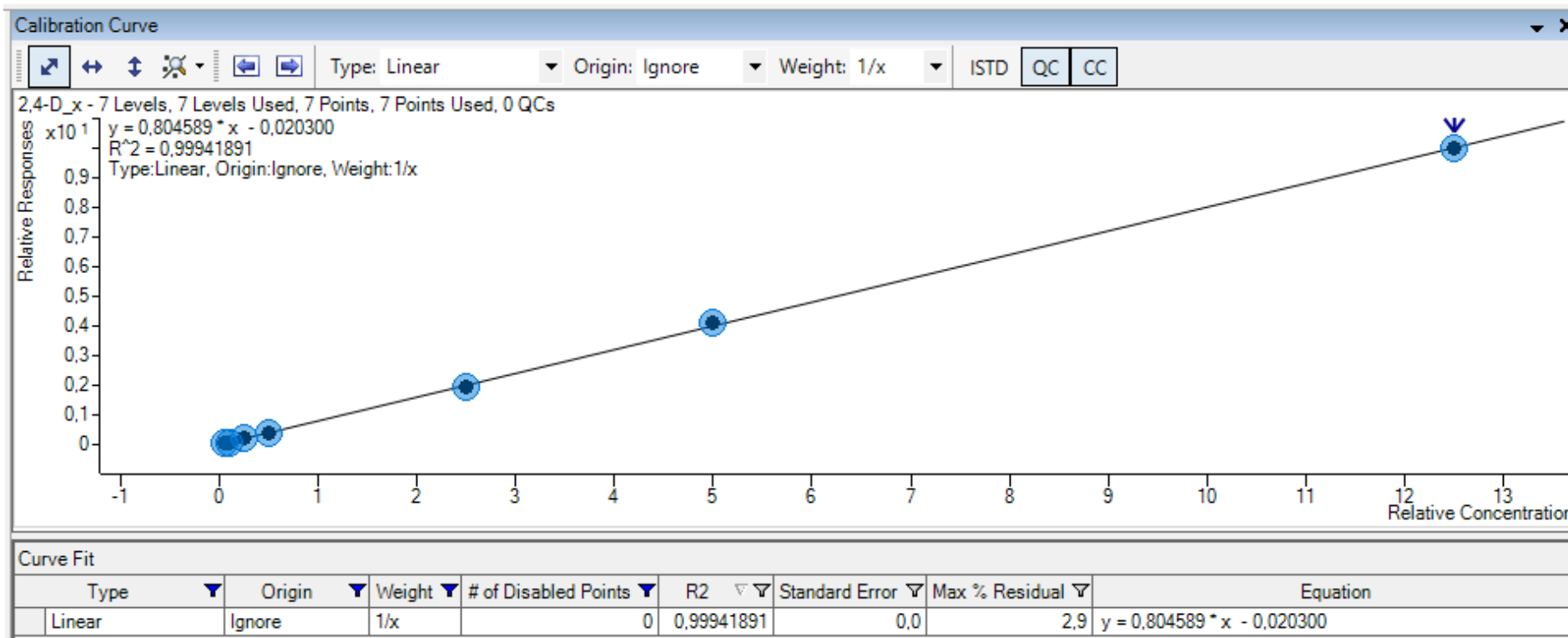
Number	Name	Calculated concentration (ppb)	Recovery (%)	Average (%)	Standard deviation (%)	Relative standard deviation (%)
1	apple_1_sp100	99,8834	99,883	93,973	6,049	6,437
2	apple_2_sp100	95,8697	95,870			
3	apple_3_sp100	98,0876	98,088			
4	apple_4_sp100	82,7151	82,715			
5	apple_5_sp100	94,1532	94,153			
6	apple_6_sp100	93,1319	93,132			

Forrás:

[https://www.eurl-pesticides.eu/userfiles/file/EurlSRM/EURL-SRM\\_Anal\\_Observ\\_Report\\_hydrol\\_of\\_Esters&Conj\\_of\\_Pesticides\\_V2.pdf](https://www.eurl-pesticides.eu/userfiles/file/EurlSRM/EURL-SRM_Anal_Observ_Report_hydrol_of_Esters&Conj_of_Pesticides_V2.pdf)

# Savas komponensek meghatározása módosított, lúgos hidrolízises Quechers eljárással

Sample					2,4-D_x...	2,4-D_x Results								Qualifier (22...		Qualifier (21...		2,4-D-D3 (IST...		Qualifier (22...	
Name	Data File	Type	Level /	Acq. Date-Time	Exp. Conc.	RT	Resp.	MI	Calc. Conc.	Final Conc.	RRT	S/N	Accuracy	Ratio	MI	Ratio	MI	RT	Resp.	Ratio	MI
neg_PM883_1_1ppb_211029	neg_PM883_1_1ppb_211029.d	Cal	1	2021. 10. 30. 4:12	1,0000	6,496	115919	<input type="checkbox"/>	1,1722	1,1722	1,002	3...	117,2	283,8	<input type="checkbox"/>	0,0	<input checked="" type="checkbox"/>	6,485	4316048	169,9	<input type="checkbox"/>
neg_PM883_2_2ppb_211029	neg_PM883_2_2ppb_211029.d	Cal	2	2021. 10. 30. 4:24	2,0000	6,487	213618	<input type="checkbox"/>	1,8845	1,8845	1,002	6...	94,2	184,4	<input type="checkbox"/>	0,0	<input checked="" type="checkbox"/>	6,476	3847987	153,6	<input type="checkbox"/>
neg_PM883_3_5ppb_211029	neg_PM883_3_5ppb_211029.d	Cal	3	2021. 10. 30. 5:50	5,0000	6,487	607763	<input type="checkbox"/>	4,7585	4,7585	1,002	3...	95,2	101,5	<input type="checkbox"/>	0,0	<input checked="" type="checkbox"/>	6,476	3551437	147,5	<input type="checkbox"/>
neg_PM883_4_10ppb_211029	neg_PM883_4_10ppb_211029.d	Cal	4	2021. 10. 30. 7:39	10,0000	6,487	12475...	<input type="checkbox"/>	9,4000	9,4000	1,002	5...	94,0	73,1	<input type="checkbox"/>	0,0	<input checked="" type="checkbox"/>	6,476	3486108	158,6	<input type="checkbox"/>
neg_PM883_5_50ppb_211029	neg_PM883_5_50ppb_211029.d	Cal	5	2021. 10. 30. 7:52	50,0000	6,487	56851...	<input type="checkbox"/>	48,3169	48,3169	1,000	5...	96,6	59,1	<input type="checkbox"/>	0,1	<input type="checkbox"/>	6,486	2955705	174,6	<input type="checkbox"/>
neg_PM883_6_100ppb_211029	neg_PM883_6_100ppb_211029.d	Cal	6	2021. 10. 30. 8:04	100,0000	6,487	88558...	<input type="checkbox"/>	102,9325	102,9325	1,000	3...	102,9	67,2	<input type="checkbox"/>	0,1	<input type="checkbox"/>	6,486	2149159	177,3	<input type="checkbox"/>
neg_PM883_7_250ppb_211029	neg_PM883_7_250ppb_211029.d	Cal	7	2021. 10. 30. 4:36	250,0000	6,487	16696...	<input type="checkbox"/>	249,5353	249,5353	1,000	2...	99,8	63,9	<input type="checkbox"/>	0,1	<input type="checkbox"/>	6,486	1666570	172,4	<input type="checkbox"/>



- QS tanúsítványrendszer: QuEChERS, módosított QuEChERS , QUPPE módszerek
- Peszticid konjugátumok és észterek
- Savas peszticidek, konjugátumai és észterei
- QuEChERS alapú mintaelőkészítés + hidrolízis

Paraméter (Parameter)	Mért eredmény (Laboratory result) [mg/kg]	Hozzárendelt érték (Assigned value) [mg/kg]	Elfogadási tartomány (Accepted range) (trueness) [mg/kg]	
			Minimum	Maximum
	<b>3297952</b>			
2,4-D (sum)	0,106	0,116	0,088	0,16
2,4-Dichlorprop (sum)	0,092	0,0864	0,062	0,11
Haloxifop (sum)	0,058	0,0581	0,041	0,071
MCPA (sum)	0,088	0,0766	0,059	0,11

Facing analytical quality.

proof<sup>+</sup>acs

Method ring test  
Acidic herbicides in orange  
(with hydrolysis)  
P1906-MRT



Report – Part 1:  
Summary and results

Designed, realised and evaluated by  
PROOF-ACS GmbH  
Bremen, Germany  
April 2019.

*Schindler*  
Dr. Birgit Schindler





**Köszönöm a figyelmet!**

**<https://hu.wessling-group.com/hu/>**

WESSLING Hungary Kft.  
1045 Budapest, Anonymus u. 6.  
Tel: 06 1 872 3600  
Fax: 06-1-435-0100  
E-mail: [info@wessling.hu](mailto:info@wessling.hu)

