



TERCER EJERCICIO (TURNO LIBRE)

Especialidad Laboratorios Agroalimentarios

Supuesto nº2

Para el análisis de residuos de plaguicidas, un laboratorio tiene acreditado según la norma UNE-EN ISO/IEC 17025 el siguiente procedimiento de ensayo: "Determinación de residuos de plaguicidas en alimentos de origen vegetal mediante extracción por método QuEChERS y análisis por Cromatografía Líquida de Alta Resolución con Detector de Espectrometría de Masas de Triple Cuadrupolo (HPLC-MS/MS)".

1. Explique brevemente:

- a) **Concepto de residuos de plaguicidas y límite máximo de residuos (LMR).**
- b) **Análisis por Cromatografía Líquida de Alta Resolución con Detector de Espectrometría de Masas de Triple Cuadrupolo (HPLC-MS/MS)**

En este tipo de determinaciones es frecuente observar un importante efecto matriz en los extractos que se van a analizar:

- c) **Explique qué se entiende por efecto matriz.**
- d) **Indique qué aproximaciones pueden utilizarse para evitarlo.**

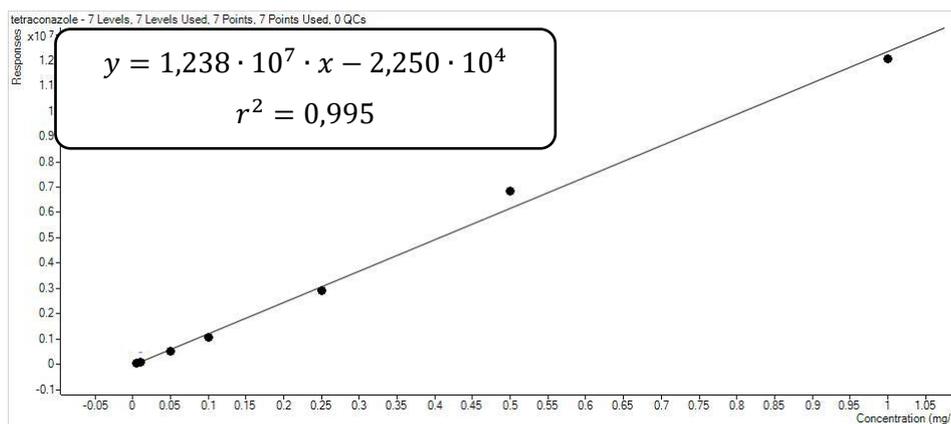
El laboratorio recibe cuatro muestras de lechuga (A, B, C, D) para el análisis de dimetoato y tetraconazol en el que utiliza el procedimiento de ensayo indicado en el apartado anterior.

2. a) Calcule la concentración de tetraconazol (en mg/kg) en las cuatro muestras de lechuga (A, B, C, D).

Para ello dispone de la siguiente información:

- Se extraen 5 g de muestra con 10 mL de acetonitrilo mediante el método QuEChERS.
- Recta de calibración en extracto de lechuga blanco en acetonitrilo (en mg/L):

Name	Type	Level	Exp. Conc.	Units	RT	Area
BL lechuga	Sample			mg/L	20,946	0
C1 0,005 ppm lechuga	Cal	1	0,005	mg/L	20,969	38582,42
C2 0,010 ppm lechuga	Cal	2	0,01	mg/L	20,957	88300,08
C3 0,050 ppm lechuga	Cal	3	0,05	mg/L	20,946	521289,5
C4 0,100 ppm lechuga	Cal	4	0,1	mg/L	20,957	1055612
C5 0,25 ppm lechuga	Cal	5	0,25	mg/L	20,969	2927881
C6 0,50 ppm lechuga	Cal	6	0,5	mg/L	20,969	6842961
C7 1,00 ppm lechuga	Cal	7	1	mg/L	20,969	12076300



- Áreas obtenidas en los extractos de acetonitrilo mediante HPLC-MS/MS:

Muestra	Área pico
A	256050
B	82730
C	212720
D	51780

b) Decida si las muestras de lechuga (A, B, C, D) superan o no el límite legislado para tetraconazol en muestras de lechuga.

Para ello dispone de la siguiente información:

- Límite Máximo de Residuos (LMR) de tetraconazol en muestras de lechuga: 0,020 mg/kg (Reglamento (UE) nº 34/2013 de la Comisión).
- Incertidumbre declarada por el laboratorio para la determinación de residuos de plaguicidas en alimentos de origen vegetal: 50%.

El Límite Máximo de Residuos (LMR) para algunos plaguicidas incluye la sustancia activa y también a sus metabolitos u otros productos de transformación. Por ello, cuando el laboratorio informa el resultado de un plaguicida con una definición de residuo de este tipo debe tener en cuenta todos los componentes incluidos.

El Reglamento (UE) nº 1097/2009 de la Comisión, establece el siguiente Límite Máximo de Residuos (LMR) para dimetoato en muestras de lechuga:

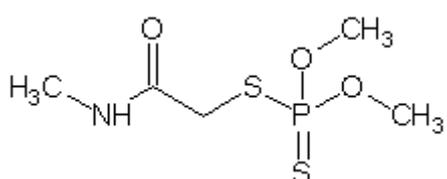
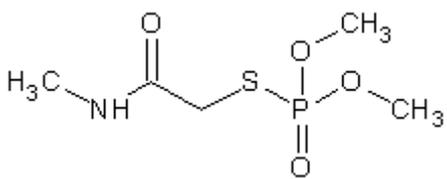
Dimetoato (suma de dimetoato y ometoato expresado como dimetoato): 0,020 mg/kg

3. A partir de las concentraciones de dimeoato y ometoato obtenidas por el laboratorio, decida si las muestras de lechuga (A, B, C, D) superan o no el límite legislado para dimetoato:

Muestra	Dimetoato (mg/kg)	Ometoato (mg/kg)
A	0,016	0,035
B	0,010	0,008
C	0,019	0,017
D	0,006	0,006

Para ello dispone de la siguiente información:

- Incertidumbre declarada por el laboratorio para la determinación de residuos de plaguicidas en alimentos de origen vegetal: 50%.
- Fórmulas estructurales y pesos moleculares de dimetoato y ometoato:

Compuesto	Estructura química	Peso molecular (g/mol)
Dimetoato		229,3
Ometoato		213,2

4. a) Explique brevemente lo que es un ensayo de intercomparación, así como los distintos tipos que existen.

El laboratorio de análisis de residuos de plaguicidas anterior participa anualmente en un ensayo de intercomparación tal y como se requiere en la norma UNE-EN ISO/IEC 17025.

- b) ¿En qué tipo de ensayo de intercomparación debe participar?

A continuación se incluye un extracto del informe del ensayo de intercomparación en el que ha participado el laboratorio (Lab050):

Lab Code	Chlorantraniliprole	Difenoconazole	Diflubenzuron	Dimethoate	Famoxadone	Fluopyram	Imidacloprid	Indoxacarb (sum of Indoxacarb and its R enantiomer)	Metaxyl and metaxyl-M	Omethoate	Thiacloprid
	z score (FPF RSD 25 %)	z score (FPF RSD 25 %)	z score (FPF RSD 25 %)	z score (FPF RSD 25 %)							
MRRL	0.01	0.01	0.01	0.003	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.003	0.01
Robust mean (mg/kg)	3.071	0.837	1.121	0.036	1.026	0.289	0.250	1.436	0.058	0.142	0.516
Lab043	2.215	0.906	NA	0.037	0.989	NA	NA	1.349	0.077	NA	0.512
Lab044	2.980	0.884	1.160	0.035	1.052	0.304	0.243	1.443	0.061	0.129	0.542
Lab045	3.118	0.950	1.162	0.041	1.029	0.350	0.246	1.514	0.064	0.140	0.602
Lab046	2.680	0.747	1.090	0.036	1.180	0.256	0.245	1.270	0.053	0.125	0.458
Lab047	NA	0.665	NA	0.036	NA	NA	0.252	NA	0.066	0.085	0.549
Lab048	NA	0.858	NA	0.035	NA	NA	0.211	1.431	0.055	0.139	0.463
Lab049	3.053	0.789	1.079	0.033	0.896	0.258	0.219	1.338	0.056	0.101	0.486
Lab050	1.303	0.177	0.303	0.033	ND	0.114	0.086	0.865	0.033	0.236	0.231
Lab051	3.640	0.810	5.700	0.017	2.180	0.330	0.180	2.180	0.070	0.190	0.580
Lab052	3.314	0.848	1.000	0.037	1.105	0.331	0.257	1.356	0.061	0.183	0.519
Lab053	2.760	0.838	1.300	0.033	1.170	0.289	0.251	1.480	0.051	0.133	0.553
Lab054	2.380	0.653	0.953	0.032	0.878	0.228	0.219	1.240	0.050	0.124	0.469
Lab055	3.909	1.072	1.433	0.038	1.096	0.348	0.301	1.887	0.060	0.142	0.478

- c) Calcule e interprete el resultado de z-score para cada uno de los siguientes plaguicidas: *difenoconazole, dimethoate, omethoate*.

Para ello dispone de la siguiente información: El organizador utiliza como desviación estándar el 25% del valor asignado (*robust mean*).

- d) Explique el concepto de z-score y de cada uno de los componentes utilizados en la ecuación para su cálculo.