

# Recovery experiments for determination of pesticide residues in fruits and vegetables by Quechers method



Jairo Arturo Guerrero Dallos

Laboratorio de Análisis de Residuos de Plaguicidas, Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá D.C. Colombia

## Introduction

A multiresidue methodology for analysis of 48 pesticides in fruits and vegetables was implemented and optimized by Quechers method. The extraction was carried out with acetonitrile and mixture of salts (NaCl, MgSO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>Hcitrat Sesquihydrate and sodium citrate), the clean up step was carried out by dispersive SPE employing PSA for matrices without content of Chlorophyll, and combination of PSA and Graphitized Carbon Black (GCB) for matrices with content of chlorophyll.

## Materials and Methods

### SAMPLES

Samples of strawberry, lettuce, pears, onion and rucula were spiked with the mixtures of pesticides at fortification level of 75 ppb.

### INSTRUMENTATION AND EXPERIMENTAL CONDITIONS

#### Analysis conditions for GC-MS:

**Capillary column:** DB-5 (30 m x 0,32 mm I.D. x 0,25 µm)

**Carrier Gas:** Helio

**Inlet:** Pulsed splitless. 250 °C, Pulse pressure: 50 kPa, Pulse time: 1.50 min.

Purge flow: 30 mL/min. Purge time: 1.5 mi. Total flow: 34,9 mL/min

**Oven:** Initial temp: 80 °C. Initial time: 1 min. Ramp 1: Rate 40 °C/min until 210 °C. Ramp 2: Rate 20 °C/min until 280 °C

15 min at 280 °C Run time 22.75 min

**MS conditions:** Acquisition mode SCAN: 50–500. Solvent delay: 4

minutes. MSD transfer line heater: 300 °C. MS Quad : 150 °C

**Ms Source:** 230 °C. Resulting EM Voltage: 2200

**EXTRACTION PROCEDURE:**

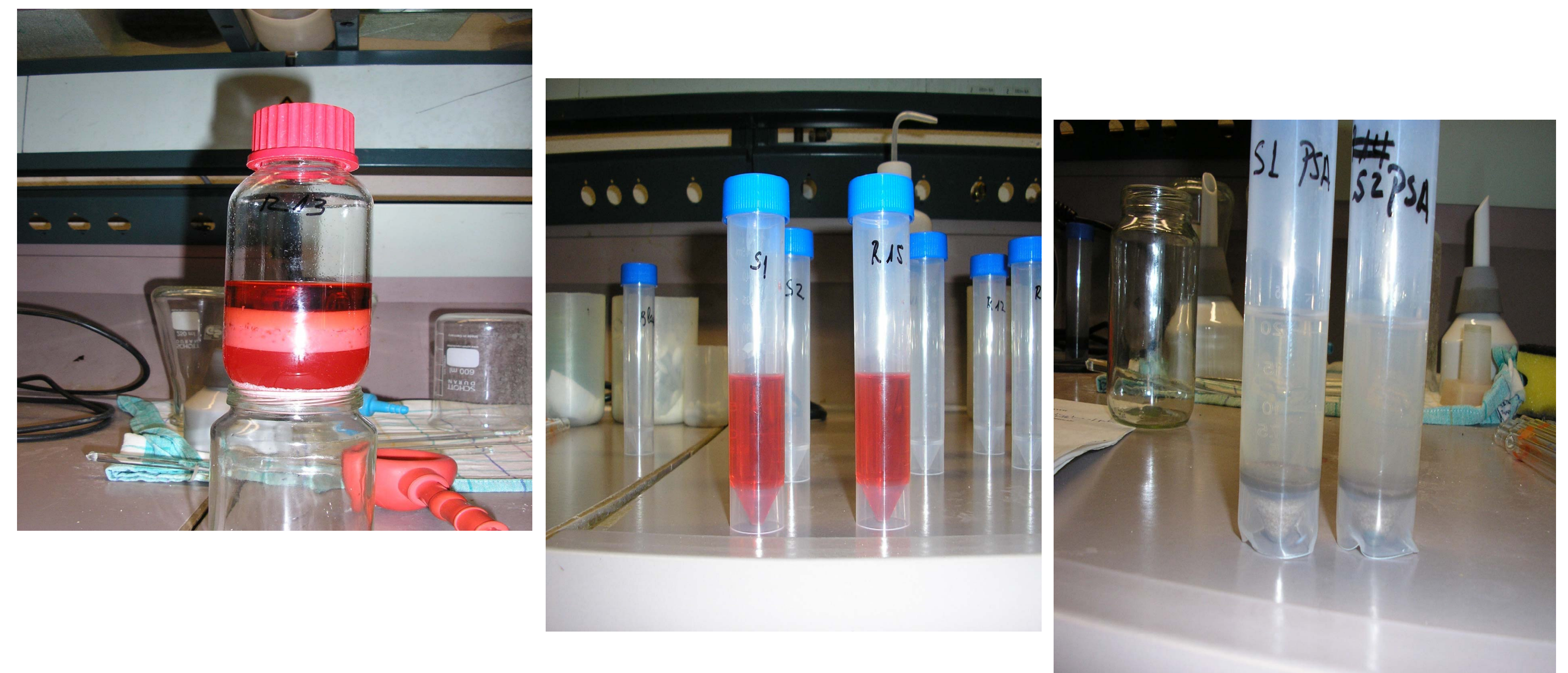


Fig.1. Extraction and clean up steps of strawberry samples.

## Results

Table 1 and Table 2 shows the results of recovery experiments by GC/MS with EI and NCI for some evaluated matrices with Average, and Coefficient of variation.

TABLE 1. Recoveries and CVs obtained for GC/MS with EI

Compound	Lettuce	%CV	Pears	%CV	Strawberry	%CV	Onion	%CV	Rujula
Acephat	86,1	7,4	89,8	14,2	x	x	62,2	8,1	98,5
Azinphosmethyl	87,9	16,0	79,8	10,1	x	x	95,2	8,3	97
Chinomethionat	41,8	19,0	12,6	40,7	51	25,1	33,6	8,8	21,5
Chlorpyrifos	106,8	5,5	96,2	5,2	103	5,0	91,8	8,1	96,5
chlorpyrifosmethyl	105,0	5,4	97	6,4	102	8,0	94,2	7,0	98
Diazinon	89,3	5,7	101,8	4,9	96,3	14,7	94,4	8,7	100
Dichlorvos	98,4	8,9	101,6	10,7	93,3	7,8	89,8	6,2	100
Dimethoat	103,4	4,2	103,6	11,7	117,3	38,5	78,6	3,2	88
Ethoprofos	103,0	3,6	98,6	4,0	103	5,4	98	6,2	98
Fenitrothion	103,2	7,1	97,8	7,3	102,8	10,6	92,4	4,9	102,5
Malathion	102,5	4,4	97,2	9,7	101,3	5,6	92,2	4,1	104
Methamidos	82,9	3,9	77,8	6,4	75	12,6	66,6	6,2	82
Methidation	105,9	3,5	94,6	3,4	109,5	5,0	96,6	6,4	101,5
Omethoat	84,5	4,9	84,8	15,6	92,8	30,7	94	7,9	79
Phosalon	100,2	8,8	95	3,6	121,5	24,2	92	13,6	103,5
Phosmet	89,1	14,2	86	12,9	115,8	25,7	88	12,9	102
Pirimifos-methyl	104,1	5,4	101,2	4,4	99,8	10,2	96,6	7,9	98
Pyrimethanil	100,2	4,9	x	x	92,5	12,6	93,6	9,0	96
Quinalphos	102,9	5,4	96,2	5,8	107,8	4,6	95,6	9,3	99
Tolclofos-methyl	109,5	5,5	99,8	5,6	103,5	5,7	96,2	7,6	98,5
Acinathrin	97,1	6,7	77	6,4	78	13,8	100,0	1,7	85,0
Azoxystrobin	102,0	7,1	89,8	8,9	58,3	8,5	97,3	23,7	107,0
Benalaxyl	94,8	3,5	95,6	2,4	82,5	9,4	99,0	1,7	113,0
Bifenethrin	92,0	4,9	96,2	2,4	90,8	8,9	100,3	1,5	109,0
Bisertanol	116,5	10,2	90	13,7	62,5	26,1	103,0	30,1	112,5
Brompropylat	97,5	5,1	95,2	0,9	82	12,1	98,7	2,1	112,0
Buprofezin	99,8	8,4	97,4	4,7	79,3	15,0	97,3	3,6	104,0
Carbaryl	90,0	6,6	78	9,4	65,5	11,9	99,0	12,2	112,5
Carbofuran	91,4	2,8	83,6	9,6	97	7,5	97,7	0,6	106,0
Chlorfenapyr	98,4	5,2	99	4,8	87,5	20,2	101,0	2,6	111,5
Chlorpropham	93,0	4,7	99	5,1	80,8	12,1	92,3	4,1	105,0
Chlorthal-dimethyl	94,6	3,1	98,6	4,9	100	5,9	98,3	2,6	105,5
Chlorthalonil	76,1	8,2	33,8	45,6	49,8	18,1	x	x	14,0
Cyfluthrin	113,4	20,2	85	20,6	31,8	72,2	104,3	9,3	103,5
Cyhalothrin	96,6	6,6	86,4	9,1	90,3	6,7	99,3	2,9	110,0
Cyproconazol	91,4	7,8	88	11,9	72,5	17,4	94,7	1,6	112,0
Cyprodinil	89,3	4,3	95	3,1	78,8	4,2	93,0	4,7	99,5
DDE p,p	88,9	6,6	95,2	2,7	91,3	5,9	97,3	3,3	108,5
Deltamethrin	95,7	7,8	90,2	2,6	63,3	33,2	121,3	9,5	69,5
Dichlofluandil	85,2	6,2	84,4	11,9	57	20,0	x	x	75,0
Dieldrin	90,7	9,2	104	8,9	90,5	10,1	98,3	2,6	99,5
Diethofencarb	92,0	3,6	104,2	10,5	92,3	11,6	93,7	1,2	107,5
Difenoconazol	93,8	30,0	107,2	21,0	4,0	31,6	101,0	6,0	91,0
Fenitrothion	56,1	15,4	94,2	9,8	79,5	14,5	97,7	2,4	102,5
Fludioxinil	90,9	6,6	108,5	5,9	91,8	6,8	95,3	9,5	x
Mevinphos	87,5	3,1	95,2	6,4	91,3	4,8	90,0	2,2	102,0
Monocrotophos	92,3	7,1	98,2	12,0	46,8	31,9	89,3	1,7	89,0
Parathion-methyl	98,8	5,1	102,4	15,2	89,8	8,4	96,3	3,0	108,5

X Interference

The results obtained showed that the proposed method are reproducible and sensitive enough for simultaneous determination of these pesticides in fruits and vegetables except for Chlorthalonil and chinomethionat.

TABLE 2. Recoveries and CVs obtained for GC/MS with CI

Compound	Lettuce	%CV	Pears	%CV	Strawberry	%CV	Orion	%CV
Azinphos-methyl	80,1	13,2	83,2	13,1	79,6	24,7	82,9	14,3
Chinomethionat	37,4	27,9	10,2	29,8	43,1	24,9	33,4	18,2
Chlorpyrifos	86,6	11,8	94,1	3,4	76,2	12,5	95,7	13,2
Chlorpyrifos-methyl	83,5	10,0	91,5	3,6	78,1	9,4	91,0	12,5
Dimethoat	88,0	15,7	89,2	2,9	88,6	17,9	90,1	11,4
Fenitrothion	93,1	14,7	91,3	4,3	77,7	13,2	99,8	12,0
Malathion	82,4	11,6	93,6	3,2	80,6	14,2	93,0	10,9
Methidation	81,7	11,2	95,5	5,7	81,4	15,4	91,9	12,1
Phosalon	87,9	12,1	75,8	49,3	82,1	11,3	91,9	12,0
Phosmet	94,7	7,5	94,4	10,5	95,3	19,5	82,1	10,6
Tolclofos-methyl	85,8	12,4	94,3	4,0	74,0	12,4	97,8	13,1
Acinathrin	79,4	6,9	86,3	7,7	82,5	13,1	93,1	9,6
Azoxystrobin	75,6	25,4	95,6	23,4	49,8	25,0	77,8	27,0
Bifenethrin	78,6	6,4	99,2	9,0	81,0	13,7	78,0	16,8
Brompropylat	81,5	6,6	96,5	4,6	79,1	15,4	81,9	15,6
Chlorfenapyr	80,1	6,2	99,3	11,4	81,9	13,7	84,0	16,8
Chlorthal-dimethyl	78,0	6,9	99,2	13,0	83,4	15,2	83,2	10,6
Chlorthalonil	47,9	14,1	29,6	24,6	44,1	16,7	x	x
Cyfluthrin	80,9	7,5	102,4	2,8	75,1	5,6	81,6	19,6
Cyhalothrin	76,8	8,7	95,8	4,0	80,4	12,3	81,6	14,4
Deltamethrin	86,8	7,5	85,6	14,0	80,9	35,3	85,2	10,6
Parathion-methyl	97,9	7,7	99,3	8,3	79,2	17,4	105,5	8,8

## Conclusions

The methodology developed is suitable for determination of pesticides residues in fruits and vegetables at 75 ppb level for most of the pesticides evaluated. For fruits and vegetables with chlorophyll or colour pigments contents is suitable to add GCB (Graphitized Carbon Black) to get cleaner matrices.

Compounds as Chinomethionat and Chlorthalonil, has low recoveries with this methodology in all the matrices.

For most of compounds the average recovery were between 70-120 %, value acceptable in pesticides residues determination.

The dispersion of the results were low and in general less than 15 % of CV

## Bibliography

Anastasiades, M., Lehotay, S., Stajnbaher, D., Schenk, F., *JAOAC Int.*, 2003, 86, 412-431.

S.J. Lehotay, K. Mastovska, and A.R. Lightfield, *J. AOAC Int.* 88, 2005, 615–629

### ACKNOWLEDGMENTS

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, IAEA

INSTITUT FUR LEBENSMITTEL-, ARZNEIMITTEL-UND UMWELT-ANALYTIK GMBH, ILAU