

JORNADAS DE REFERENCIA 2023



Servicio de Plaguicidas

Centro Nacional de Alimentación. AESAN

EUPTAO17: Miriam de la Aurora Martínez Suárez

EUPT SRM17: Sergio Robredo Buces

Madrid, 20 de junio de 2023

RESULTADOS EUPT-AO17

Laboratorios españoles

Matriz: Aceite de Colza





PRESENTACIÓN

1. Descripción principales aspectos de EUPT-AO17
2. Resultados Laboratorios Españoles

DESCRIPCIÓN EUPT-AO17 (I): PARTICIPACIÓN

LABORATORIOS PARTICIPANTES EUPT-AO17

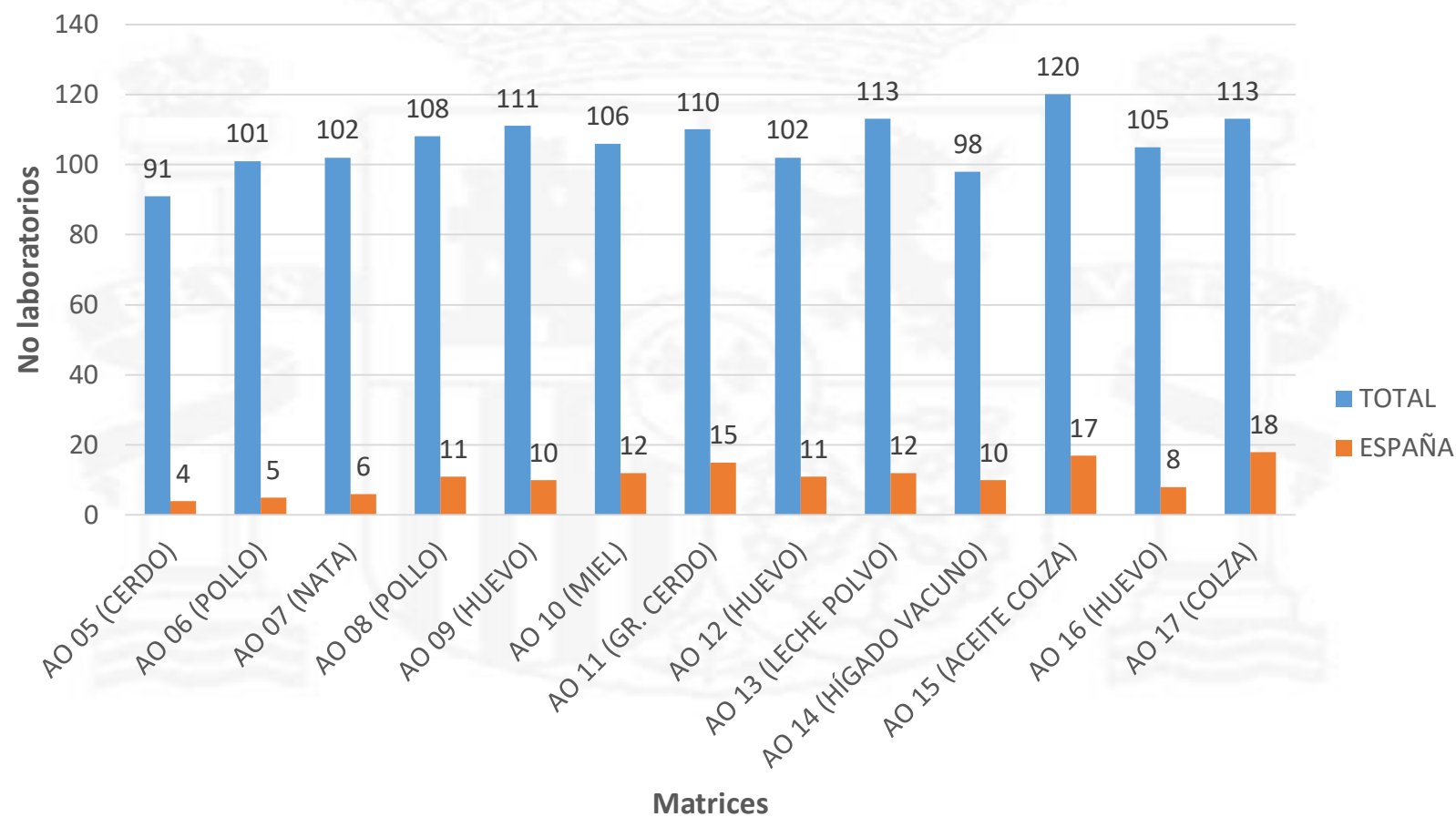
- ❑ 113 Laboratorios de los que 111 presentaron resultados
- ❑ 26 Estados Miembros de la UE participaron mediante sus NRLs y OFLs
- ❑ **EFTA: 3**
- ❑ **3º países: 2**

PAÍSES
PARTICIPANTES
Estados UE y
EFTA

Austria	1	France	9	Poland	9
Belgium	3	Germany	17	Portugal	3
Bulgaria	2	Greece	6	Romania	3
Croatia	8	Hungary	4	Slovakia	1
Cyprus	1	Ireland	1	Slovenia	2
Czech Republic	4	Italy	22	Spain	18
Denmark	2	Latvia	1	Sweden	2
Estonia	3	Lithuania	1	United Kingdom	1
Finland	2	The Netherlands	4	Iceland	1
Norway	2	Switzerland	1		
Malta	1	Peru	1		
European Union	26	EFTA	4	3rd Countries	2
Candidate countries	0	Northern Ireland represented by: The Netherlands (NRL), United Kingdom (OFL), Luxemburg represented by: Belgium (NRL), Malta: represented by Eurofins, Germany			

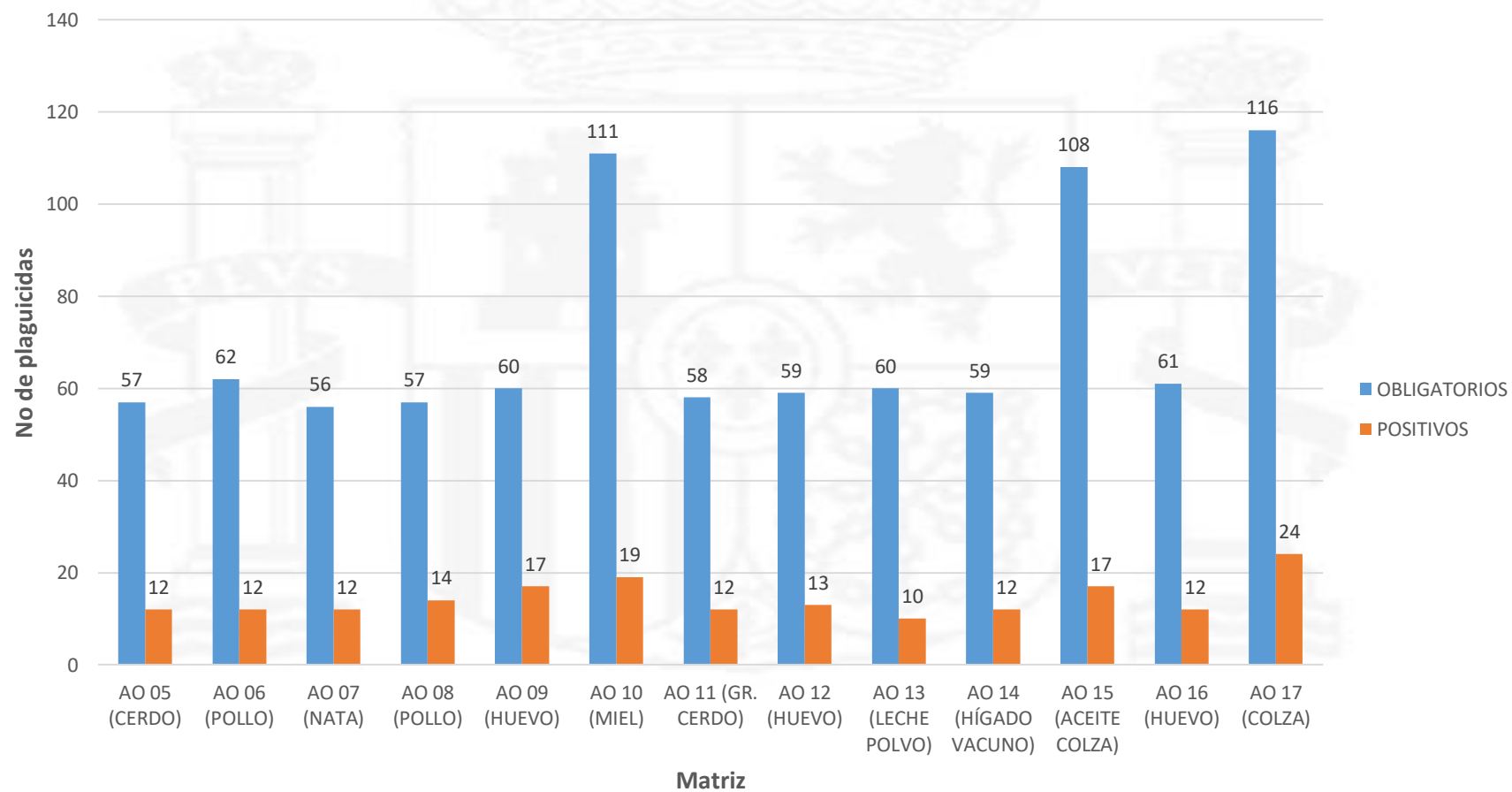
DESCRIPCIÓN EUPT-AO17 (II): EVOLUCIÓN

EVOLUCIÓN Nº LABORATORIOS PARTICIPANTES EN LOS EUPTs AO



DESCRIPCIÓN EUPT-AO17 (II): EVOLUCIÓN

EVOLUCION Nº PLAGUICIDAS EN LOS EUPTs AO



DESCRIPCIÓN EUPT-AO17 (IV)

TARGET LIST

Plaguicidas obligatorios: 114 (24 positivos)

Analyte	MRRL [mg/kg]
Acetamiprid	0.01
Aldrin	0.01
Azinphos-ethyl	0.01
Azinphos-methyl	0.01
Azoxystrobin	0.01
Bifenthrin	0.01
Bixafen (parent only)	0.01
Boscalid (parent only)	0.01
Buprofezin	0.01
Carbendazim (parent only)	0.01
Chlorobenzilate	0.01
Chlordane, alpha(cis)-	0.01
Chlordane, gamma(trans)-	0.01
Chlorfenvinphos	0.01
Chlorpropham (parent only)	0.01
Chlorpyrifos-ethyl	0.01
Chlorpyrifos-methyl	0.01
Cyfluthrin (sum of isomers)	0.01
Cyhalothrin, lambda- (sum of isomers)	0.01
Cypermethrin (sum of isomers)	0.01

Analyte	MRRL [mg/kg]
Cyproconazole	0.01
DDD, p,p-	0.01
DDE, p,p-	0.01
DDT, o,p-	0.01
DDT, p,p-	0.01
Deltamethrin	0.01
Diazinon	0.01
Dichlorvos	0.01
Dieldrin	0.01
Difenoconazole	0.01
Dimethoate	0.01
Diphenylamine	0.01
Endosulfan, alpha-	0.01
Endosulfan, beta-	0.01
Endosulfansulfate	0.01
Endrin	0.01
Epoxiconazole	0.01
Etofenprox	0.01
Famoxadone	0.01
Fenitrothion	0.01

NUEVOS
Individual/Mezcla
MRRL: 0,005
POSITIVOS
SPIKED
No evaluables

MRRL: Minimum Required
Reporting Level (mg/kg)

DESCRIPCIÓN EUPT-AO17 (IV)

TARGET LIST

Plaguicidas obligatorios: 114 (24 positivos)

Analyte	MRRL [mg/kg]
Fenoxycarb	0.01
Fenpropidin (parent only)	0.01
Fenpropimorph (parent only)	0.01
Fenpyrazamine	0.01
Fenthion (parent)	0.01
Fenthion-oxon	0.01
Fenthion-oxon-sulfone	0.01
Fenthion-oxon-sulfoxide	0.01
Fenthion-sulfone	0.01
Fenthion-sulfoxide	0.01
Fenvalerate/Esfenvalerate (sum of RR, SS, RS & SR isomers)	0.01
Fipronil	0.005
Fipronil-sulfone	0.005
Fluopyram (parent only)	0.01
Fluquinconazole	0.01

Analyte	MRRL [mg/kg]
Flusilazole (parent only)	0.01
HCH, alpha-	0.01
HCH, beta-	0.01
HCH, gamma- (Lindane)	0.01
Heptachlor	0.01
Heptachlorepoxid, cis-	0.01
Heptachlorepoxid, trans-	0.01
Hexachlorobenzene (HCB)	0.01
Imidacloprid	0.01
Indoxacarb (sum of isomers)	0.01
Kresoxim-methyl	0.01
Malathion (parent only)	0.01
Metaflumizone (sum of isomers)	0.01
Methidathion	0.01
Methoxychlor, 4,4-	0.01
Nitrofen	0.01
Omethoate	0.01

NUEVOS
Individual/Mezcla
MRRL: 0,005
POSITIVOS
SPIKED
No evaluables

MRRL: Minimum Required
Reporting Level (mg/kg)



DESCRIPCIÓN EUPT-AO17 (IV)

TARGET LIST

Plaguicidas obligatorios: 114 (24 positivos)

Analyte	MRRL [mg/kg]
Oxychlorthane	0.01
Oxyfluorfen	0.01
Parathion-ethyl	0.01
Parathion-methyl (parent only)	0.01
Pendimethalin	0.01
Penflufen	0.01
Penthiopyrad	0.01
Permethrin (sum of isomers)	0.01
Phosalon	0.01
Phosmet (parent only)	0.01
Phoxim	0.01
Piperonylbutoxide	0.01
Pirimicarb	0.01
Pirimiphos-methyl	0.01
Prochloraz (parent only)	0.01
Procymidon	0.01
Profenofos	0.01
Propyzamid	0.01

NUEVOS
Individual/Mezcla
MRRL: 0,005
POSITIVOS
SPIKED
No evaluables

MRRL: Minimum Required
Reporting Level (mg/kg)

DESCRIPCIÓN EUPT-AO17 (IV)

TARGET LIST

Plaguicidas obligatorios: 114 (24 positivos)

Analyte	MRRL [mg/kg]
Prosulfocarb	0.01
Prothioconazol-desthio	0.01
Pyraclostrobin	0.01
Pyrazophos	0.01
Pyridalyl	0.01
Pyrimethanil	0.01
Quinalphos	0.01
Quintozene (parent only)	0.01
Resmethrin (sum of isomers)	0.01
Spinosad*	0.01
Spinosyn A**	0.01
Spinosyn D**	0.01
Spiroxamine	0.01
tau-Fluvalinate (sum of isomers)	0.01
Tebuconazole	0.01
Tebufenozid	0.01
Tefluthrine	0.01
Terbutylazine	0.01

Analyte	MRRL [mg/kg]
Tecnazene (Tetrachlornitrobenzol, 2,3,5,6-)	0.01
Tetraconazole	0.01
Thiacloprid	0.01
Tolclofos-methyl	0.01
Triazophos	0.01
Trifloxystrobin	0.01
Trifluralin	0.01
Vinclozolin (parent only)	0.01

NUEVOS
Individual/Mezcla
MRRL: 0,005
POSITIVOS
SPIKED
No evaluables

MRRL: Minimum Required
Reporting Level (mg/kg)

DESCRIPCIÓN EUPT-AO16 (V)

VOLUNTARY LIST

Plaguicidas voluntarios: 24 (4 positivos)

Analyte	MRRL [mg/kg]	Analyte	MRRL [mg/kg]
Benzovindiflupyr	0.01	Isopyrazam	0.01
BTS 44595 (Prochloraz metabolite)	0.01	Mefentrifluconazole	0.01
BTS 44596 (Prochloraz metabolite)	0.01	Metconazol	0.01
Clomazone	0.01	Molinate	0.01
Cyantraniliprole	0.01	Oxadiargyl	0.01
Fenbuconazole	0.01	Oxasulfuron	0.01
Fluoxastrobin	0.01	Oxyfluorfen	0.01
Flupyradifurone	0.01	Picolinafen	0.01
Fludioxonil	0.01	Propaquizafop	0.01
Flutriafol	0.01	Quinoclamine	0.01
Fluxapyroxad	0.01	Sulfoxaflor	0.01
Hydroxy-Tebuconazole	0.01	Thiophanate methyl	0.01

NUEVOS
Individual/Mezcla
MRRL: 0,005
POSITIVOS
SPIKED
No evaluables

MRRL: Minimum Required
Reporting Level (mg/kg)

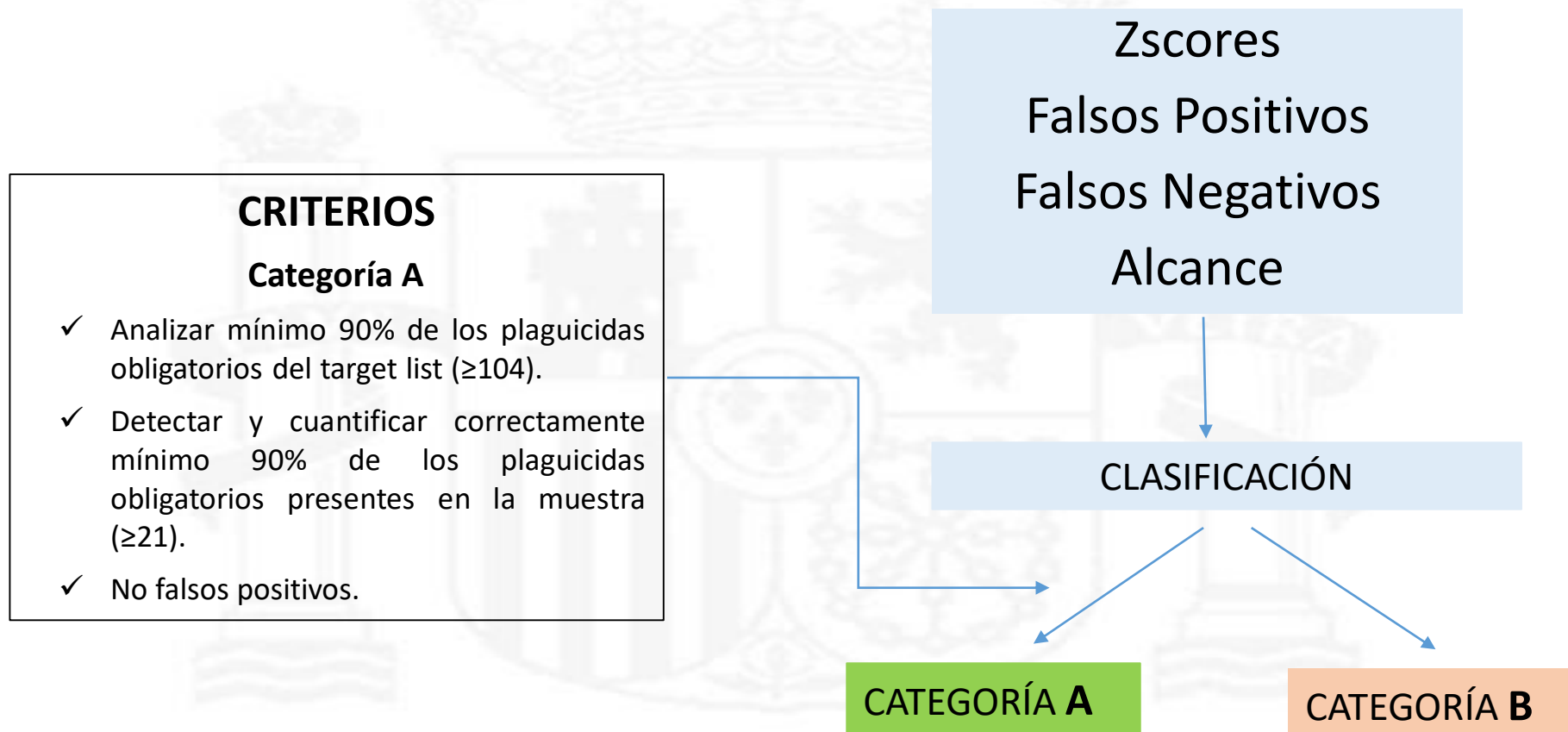


DESCRIPCIÓN EUPT-AO17 (VI)

PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

- Aceite de colza: 10 kg.
- 22 plaguicidas de la *Target List* obligatoria estaban presentes en la muestra (incurred)
- Se dopan 10 kg con una solución certificada de 2 plaguicidas de la lista de los obligatorios y 1 plaguicida de los voluntarios
- Se agita durante 2 h y se hacen los ensayos de homogeneidad
- Se dividen los 10 kg en porciones de 50 g aproximadamente
- Se realizaron ensayos de estabilidad antes del envío de la muestra, durante su envío y con posterioridad a la fecha límite de envío de resultados.

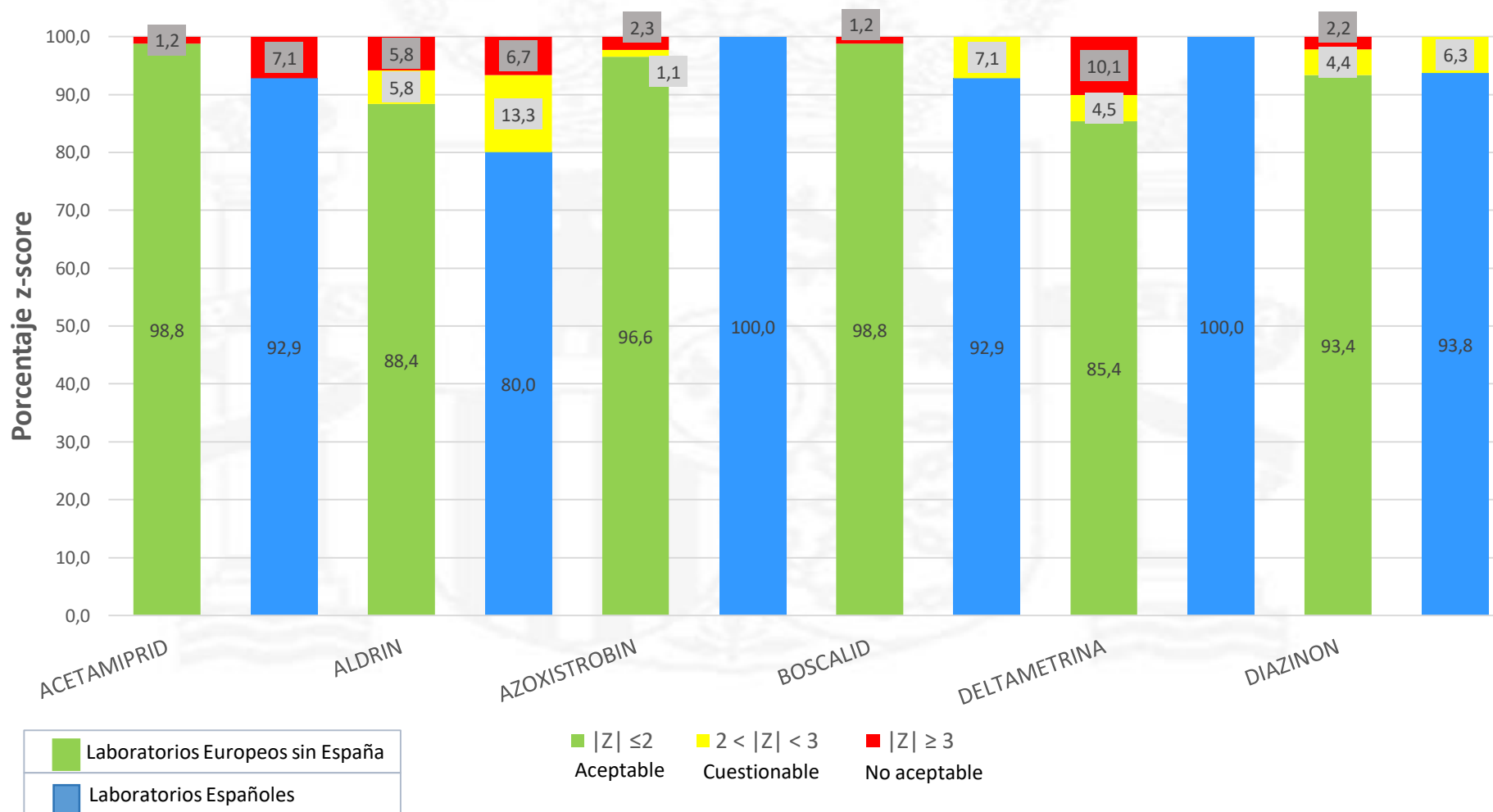
2. RESULTADOS LABORATORIOS ESPAÑOLES





RESULTADOS ESPAÑOLES (I)

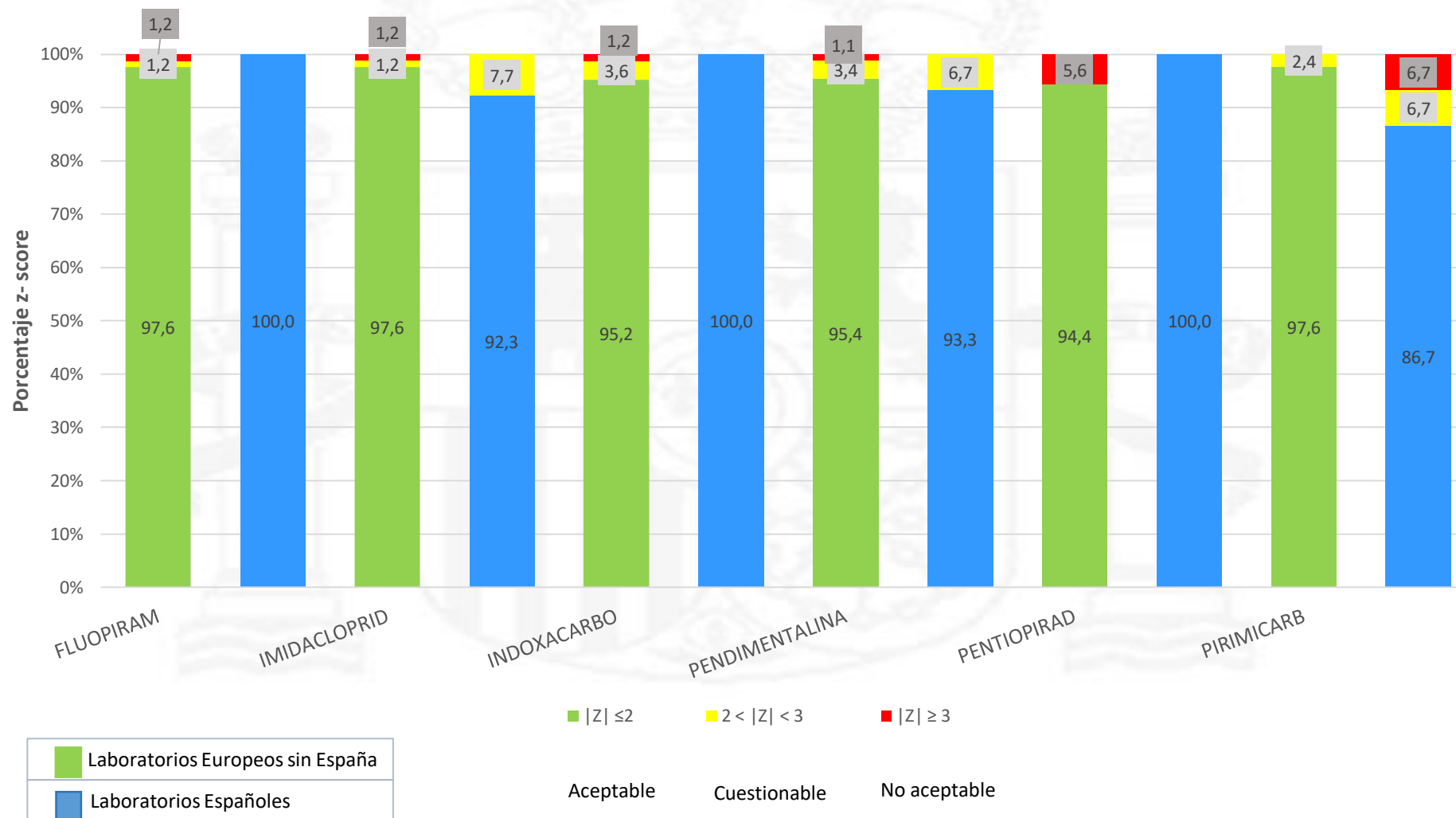
Resultados laboratorios z-score





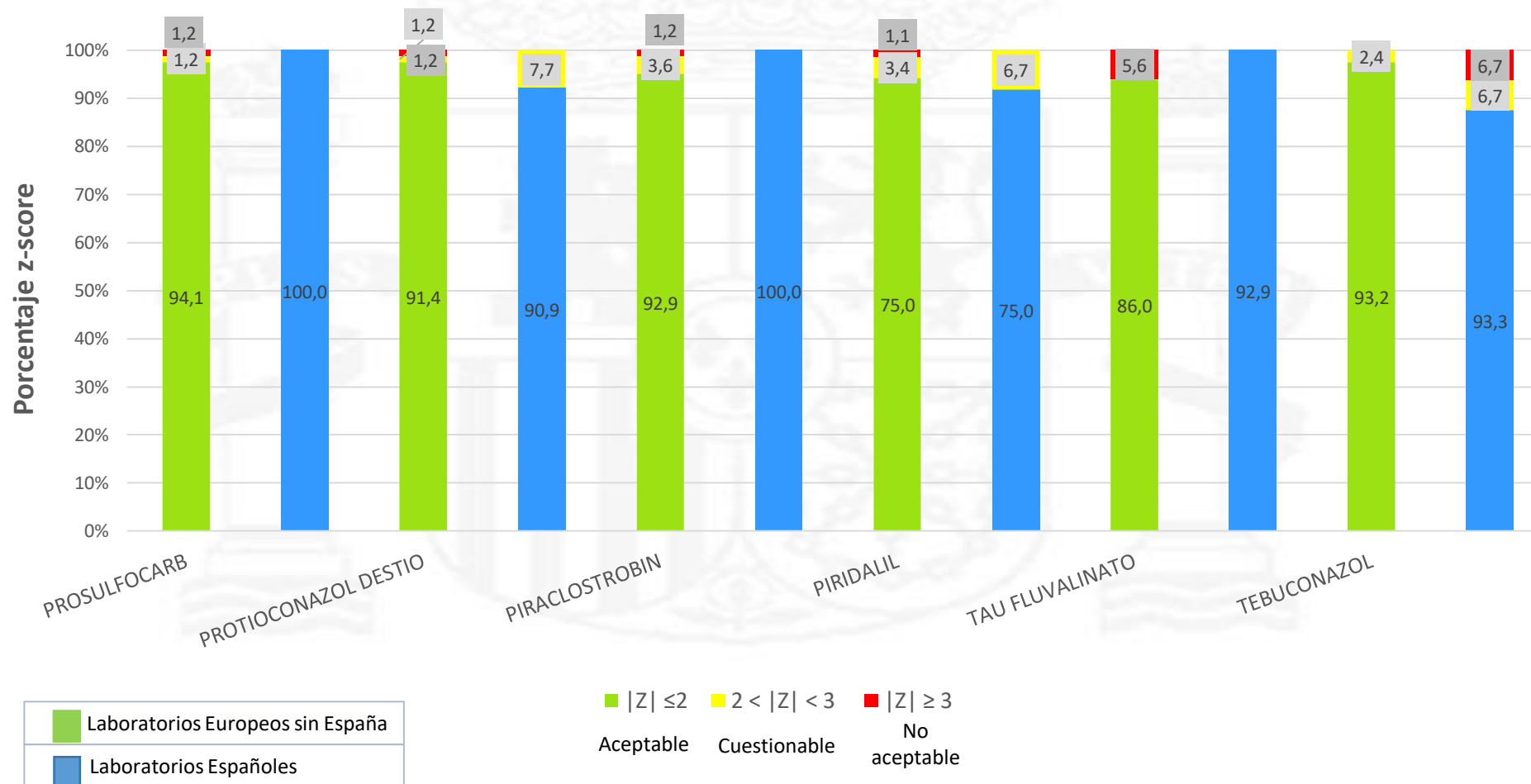
RESULTADOS ESPAÑOLES (II)

Resultados laboratorios: z-scores



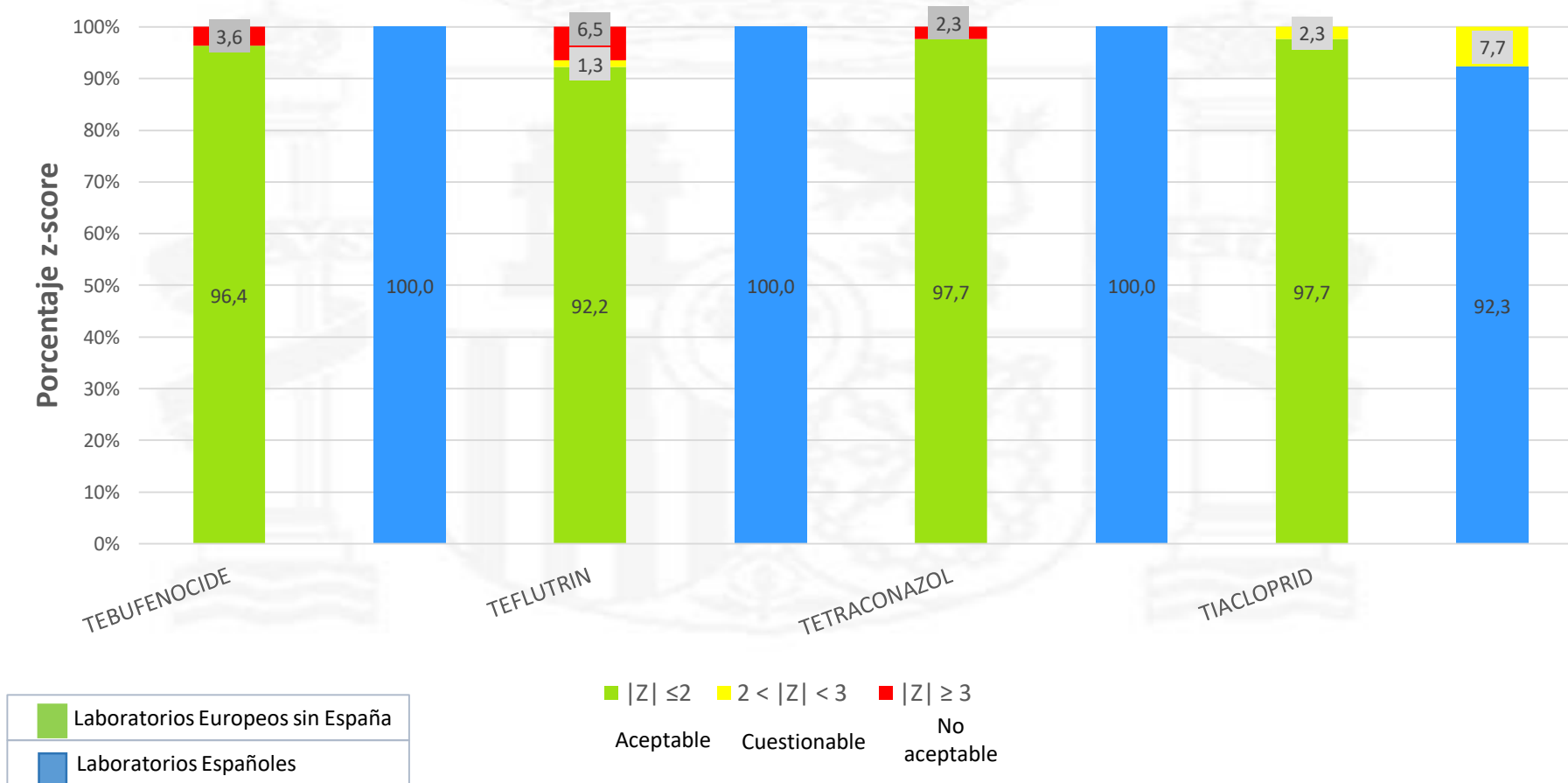
RESULTADOS ESPAÑOLES (III)

Resultados laboratorios: z-scores



RESULTADOS ESPAÑOLES (IV)

Resultados laboratorios: z-scores





RESULTADOS ESPAÑOLES (V)

FALSOS POSITIVOS

- Falsos positivos: 14 falsos positivos en Europa (AO 16 eran 11), 3 españoles
- FP: Clorpirifos, Ciflutrina, Dieldrín, Fenitrotión, Heptacloro, Heptacloro epóxido-cis, Hexaclorobenceno, Foxim. HCH- α , Lindano (2), Malatión, Metoxicloro, Permetrina, Resmetrina

RESULTADOS ESPAÑOLES (VI)

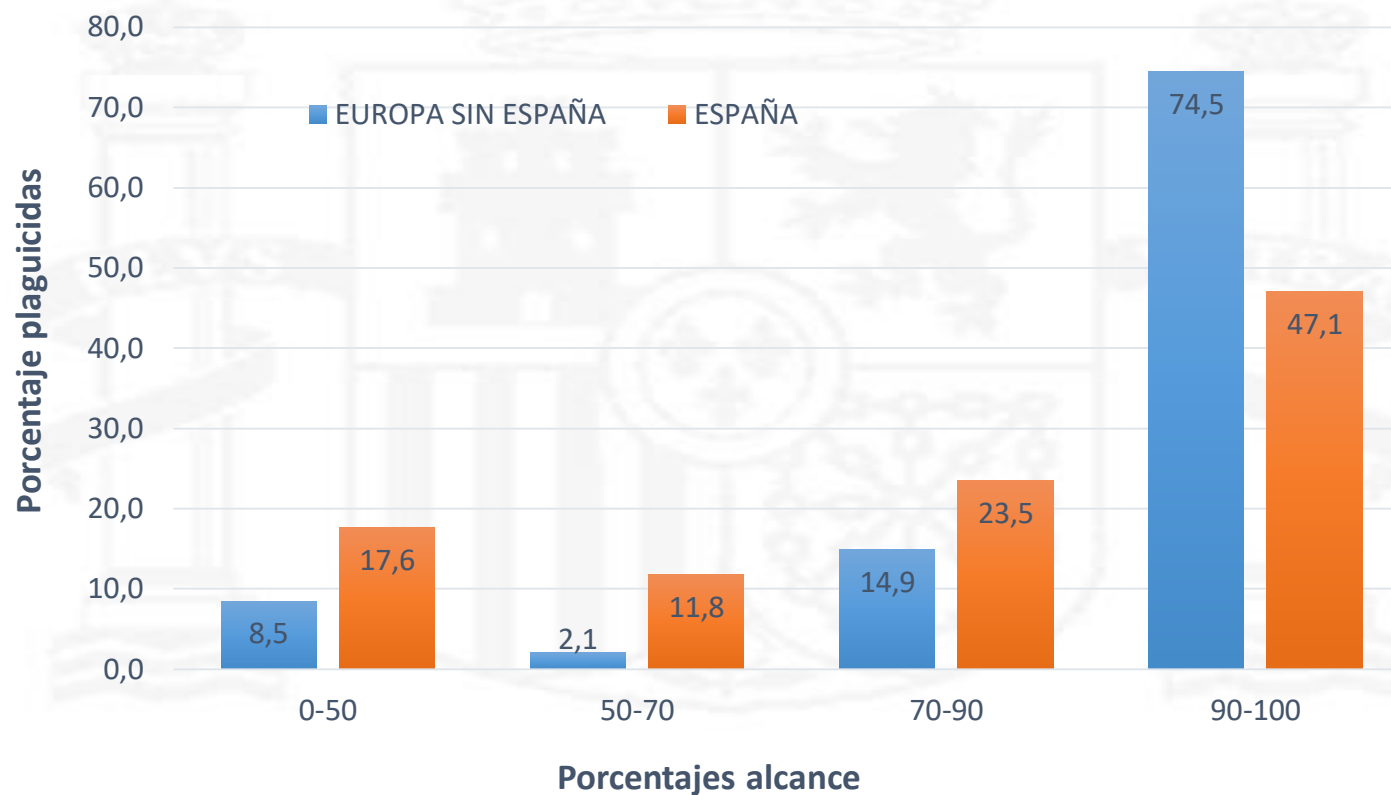
FALSOS NEGATIVOS

- Falsos negativos: en total **45 falsos negativos** en Europa y 3 españoles.

	% UE	% ESPAÑA
AO 09	2,5	2,6
AO 10	1,3	5,4
AO 11	3,1	3,8
AO 12	4,5	0,9
AO 13	2,7	3,8
AO 14	1,6	0,8
AO 15	6,2	15,4
AO 16	5,4	0,0
AO 17	2,3	1,0

RESULTADOS ESPAÑOLES (VII)

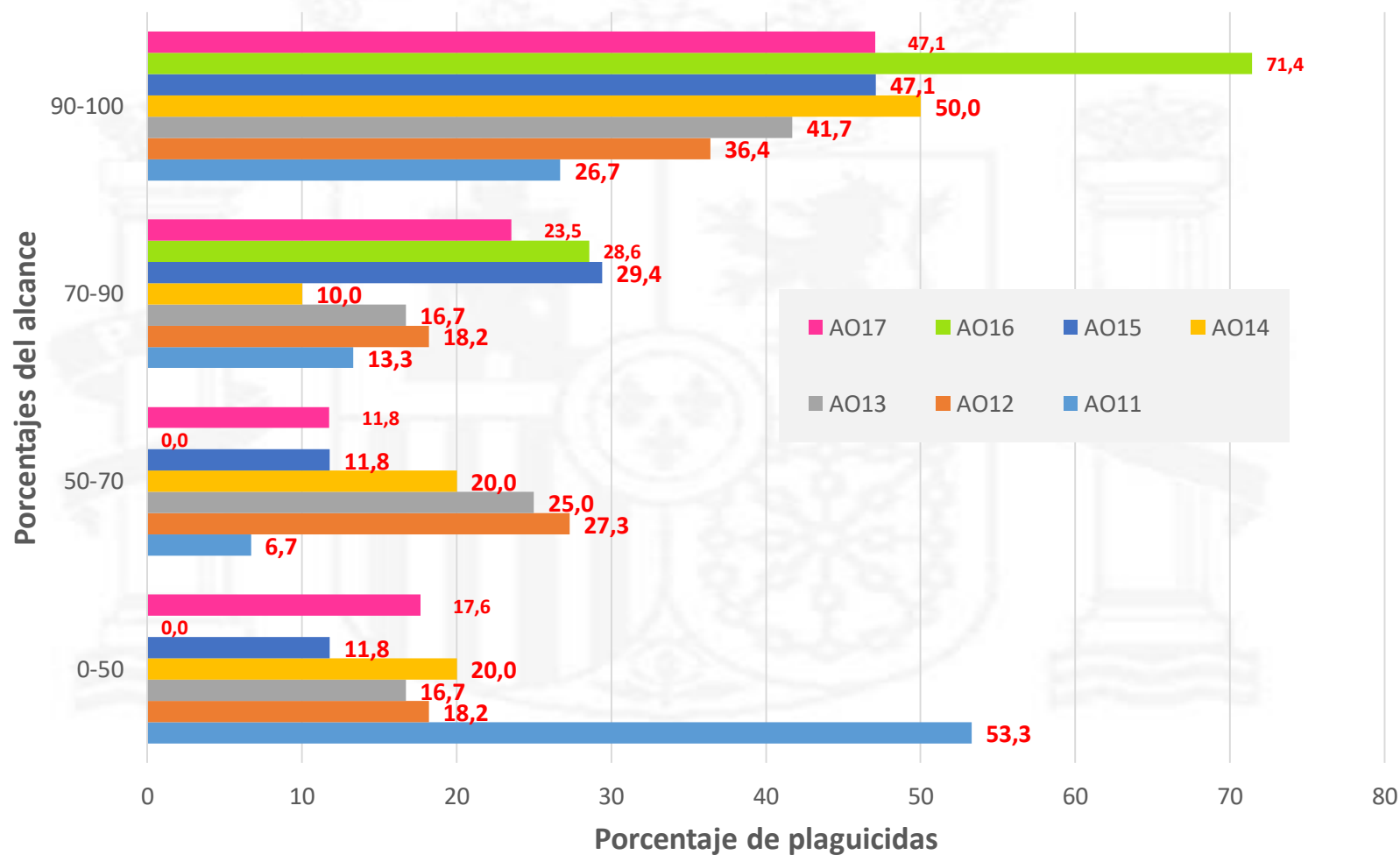
ALCANCE %





RESULTADOS ESPAÑOLES (VIII)

EVOLUCIÓN ALCANCE LABORATORIOS ESPAÑOLES



RESULTADOS ESPAÑOLES (IX)

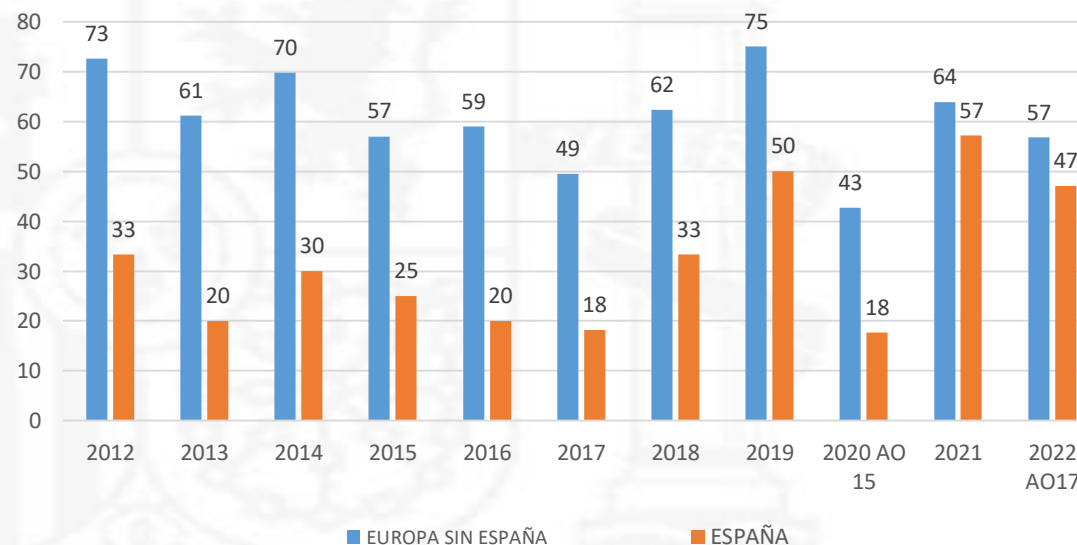
LABORATORIOS CATEGORÍA A

Categoría A (suficiente alcance):

- ✓ Analizar mínimo 90% de los plaguicidas obligatorios del target list (≥ 104).
- ✓ Detectar y cuantificar correctamente cuantificados mínimo 90% de los plaguicidas obligatorios presentes en la muestra (≥ 21).
- ✓ 0 falsos positivos

$$AZ^2 = \frac{\sum_{i=1}^n Z_i^2}{n}$$

LABORATORIOS CATEGORÍA A (%)

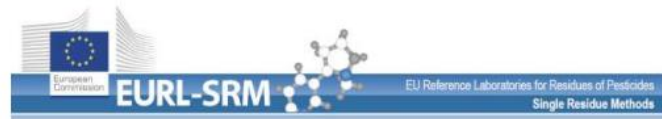


Los 8 laboratorios españoles que están en categoría A tienen $AZ^2 \leq 2$



CONCLUSIONES

- Mayor participación laboratorios españoles: 17 laboratorios
- 3 falsos positivos y 3 falsos negativos de los laboratorios españoles
- Disminución del alcance de los laboratorios: 47% de los laboratorios tienen un alcance >90% de la target list (75% EUROPA)
- Laboratorios en categoría A: 47% (EUROPA: 57%)



**EU PROFICIENCY TEST
EUPT-SRM17, 2022**

**Residues of Pesticides
Requiring Single Residue Methods
Test Item: Tomato Homogenate**

Preliminary Report

**Michelangelo Anastassiades
Pat Schreiter**

9 Juni, 2022

(V2: revised on 9 June 2022, Re-evaluation of phthalimide)

Resultados EUPT-SRM17

Laboratorios europeos y españoles

Datos Preliminares



Tomate

1. Participación en EUPT-SRM17

Participaron 123 laboratorios:

118 laboratorios oficiales de EU/EFTA.

2 de países candidato a EU.

3 de terceros países.

De los 123 participantes EU/EFTA, todos enviaron al menos 1 resultado.

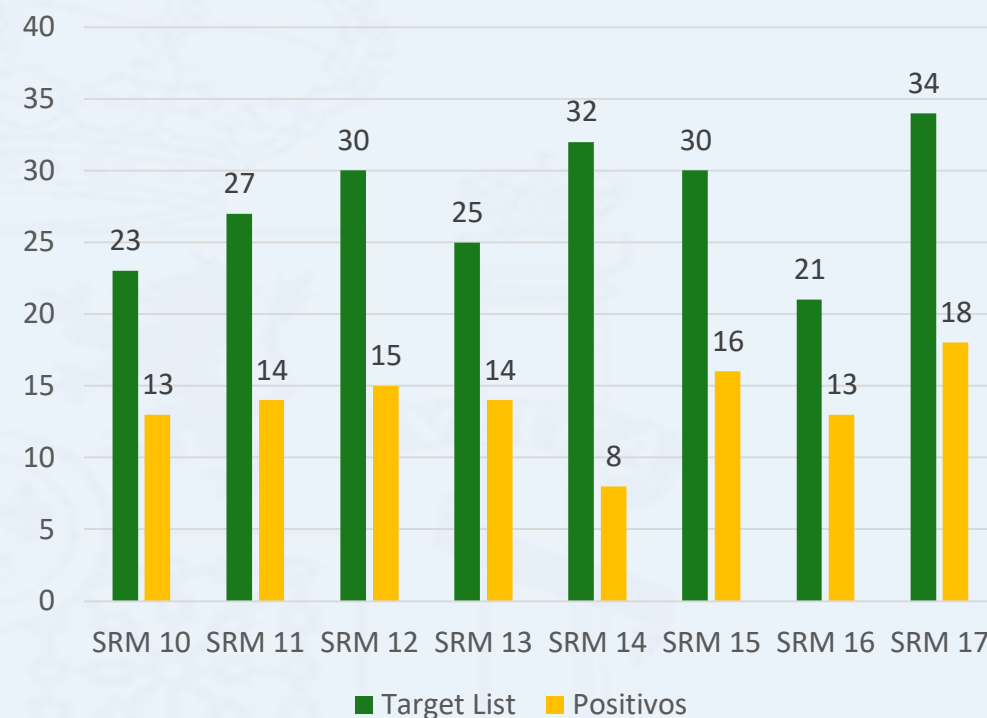
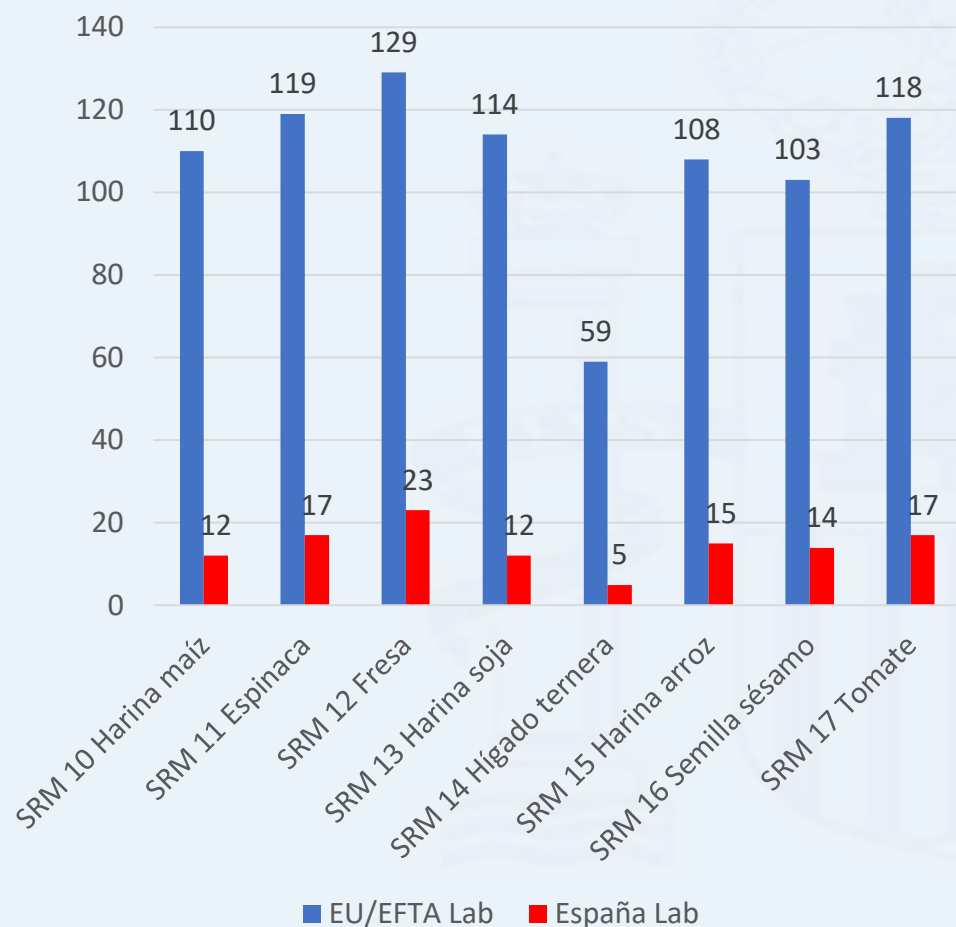
17 laboratorios españoles enviaron al menos 1 resultado.

- 17 Laboratorios registrados siendo obligatorio su participación.

18 laboratorios con obligación de participar no lo hicieron.

- 4 laboratorios no se registraron dando un motivo (no disponibilidad de equipos apropiados, plaguicidas de su alcance, actividad temporalmente cerrada).
- 14 No se registraron y no dieron razón de por qué no lo hacían.

2. Evolución participación y Target List desde EUPT SRM10-SRM17 (2015-2022)



3. Plaguicidas obligatorios (n=17, 10 positivos)

MANDATORY ANALYTES			
Analytes Name	Residue definition for the PT and additional remarks	MACP/WD	MRRL (mg/kg)
Avermectin B1a	Main component of abamectin; expressed as avermectin B1a	MACP	0.01
Captan		MACP	0.02
THPI	Tetrahydrophthalimide (degradant of captan), expressed as THPI	MACP	0.01
Chlormequat (chloride)	Expressed as chlormequat <u>chloride salt</u>	MACP	0.01
Chlorothalonil		MACP	0.01
Cyromazine		MACP	0.02
Dithianon		MACP	0.02
Dodine	Expressed as dodine (free base)	MACP	0.01
Dithiocarbamates	Determined and expressed as carbon disulphide (CS ₂)	MACP	0.02
Emamectin B1a	Main component of emamectin; expressed as emamectin B1a (free base)	MACP	0.01
Fenbutatin oxide		MACP	0.01
Folpet		MACP	0.02
Phthalimide	Degradant of Folpet, expressed as phthalimide	MACP	0.01
Mepiquat (chloride)	Expressed as mepiquat <u>chloride salt</u>	MACP	0.01
Propamocarb	Expressed as propamocarb (free base)	MACP	0.01
Pymetrozine		MACP	0.02
TFNA	Metabolite of flonicamid, expressed as TFNA (free acid)	MACP	0.01
TFNG	Metabolite of flonicamid, expressed as TFNG (free acid)	MACP	0.01


removed

3. Plaguicidas voluntarios (n=17, 9 positivos)

OPTIONAL ANALYTES			
Analytes Name	Residue definition for the PT and additional remarks	MACP/WD	MRRL (mg/kg)
BAC-C12 (chloride)	Benzyltrimethyldecylammonium chloride, expressed as chloride salt	WD	0.02
Bifenazate (sum)	Sum of bifenazate and bifenazate-diazene (expressed as bifenazate)	WD	0.03
Chloridazon-desphenyl	Expressed as chloridazon-desphenyl	WD	0.02
DDAC-C10 (chloride)	Didecyltrimethylammonium chloride, expressed as chloride salt	WD	0.01
Diquat	Expressed as diquat dication	WD	0.03
ETU	Ethylene thiourea, degradant of ethylene-bis-dithiocarbamates	None	0.01
Formetanate-HCl	Expressed as formetanate hydrochloride salt	MACP	0.01
Maleic hydrazide	Expressed as maleic-hydrazide (free acid)	MACP**	0.05
Matrine	Expressed as matrine (free base)	WD	0.02
Meptyldinocap		WD	0.02
2,4-DNOP	Metabolite of meptyldinocap, expressed as 2,4-DNOP (free phenol)	WD	0.01
Meptyldinocap (sum)	Sum of meptyldinocap and 2,4-DNOP following chemical conversion to 2,4-DNOP (expressed as meptyldinocap)	WD	0.01
Nicotine	Expressed as nicotine (free base)	WD	0.01
Oxymatrine	Expressed as oxymatrine (free base)	WD (2021)	0.01
Paraquat	Expressed as paraquat dication	WD	0.01
PTU	N,N'-(1,2-propylene)thiourea, degradant of propylene-bis-dithiocarbamates	None	0.01
Trimesium cation	Expressed as trimesium cation	WD	0.01

Typo
Corrected!

4. Preparación de la muestra para el EUPT-SRM17

Matriz: Homogeneizado de Tomate

- Cultivo de tomates en EURL-FV Almería con aplicación de plaguicidas en campo.
- Tras la cosecha: homogeneización, congelación rápida y envío al EURL-SRM Stuttgart.
- Incorporación de nuevos plaguicidas y suplementación de algunos con baja concentración.
- Adición de ácidos ascórbico y cítrico como agentes conservadores.
- Homogeneización y división en bolsas de plástico presurizadas y congeladas en láminas finas a -20°C durante 2 días.
- Las láminas anteriores se molieron criogénicamente con hielo seco y se distribuyeron en botellas de unos 350 g en estado similar al de la nieve para su distribución.

Detalle de la forma de aplicación de los plaguicidas

Table 1: Analytes present in the SRM17 test material and their application history

Analytes	Residues contained in Tomato	Spiked in Lab	Compounds applied in lab
Captan	Yes	Yes	Captan
Chlorothalonil	Yes		
Cyromazine		Yes	Cyromazine
Dithiocarbamates (expr. as CS ₂)		Yes	Metiram (Celafor)
Dodine		Yes	Dodine
Emamectin B1a	Yes	Yes	Emamectin benzoate
Folpet	Yes	Yes	Folpet
Phthalimide	Yes	Yes	Phthalimide
Pymetrozine	Yes		
THPI	Yes		
Bifenazate (sum)	Yes		
Chloridazon-desphenyl		Yes	Chloridazon-desphenyl
ETU		Yes	ETU
Formetanate-HCl			
Maleic hydrazide		Yes	Maleic hydrazide
Meptyldinocap		Yes	Meptyldinocap
2,4-DNOP (free phenol)		Yes	2,4-DNOP (free phenol)
Oxymatrine		Yes	Oxymatrine

5. Valores asignados preliminares

Mandatory Compounds:

Analyte	Captan	Chlorothaloni- nil	Cyromazine	Dithio- carbamates (expr. as CS ₂)	Dodine	Emamectin B1a	Folpet	Phthalimide	Pymetrozine	THPI
MRRL [mg/kg]	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01
No. of numerical results	84	102	92	97	96	91	89	78	100	80
therein Outliers	5	1	0	2	0	2	2	7 ⁴	1	1
No. of FNs	6	1	0	2	0	0	1	5	1	0
Prelim. Assigned Value [mg/kg]	0.172	0.151	0.154	0.187	0.100	0.046	0.249	0.098 ⁴	0.150	0.590
CV*	34.2%	24.4%	20.3%	28.4%	23.1%	21.5%	34.5%	51.5% ⁴	28.2%	23.2%

Optional Compounds:

Analyte	Bifenazate (sum)	Chloridazon- desphenyl	ETU	Formetanate- HCl	Maleic hydrazide	Oxymatrine	2,4-DNOP (free phenol)	Meptyldinocap	Meptyldinocap (sum)
MRRL [mg/kg]	0.03	0.02	0.01	0.01	0.05	0.01	0.01	0.02	0.01
No. of numerical results	59	25	18	76	46	36	13	25	16
therein Outliers	2	1	0	7	0	0	2	12 ¹	1
No. of FNs	0	7	1	5	1	0	2	3	0
Prelim. Assigned Value [mg/kg]	0.296	0.061	0.063	0.873	0.544	0.198	0.056 ²	0.100 ²	0.169 ²
CV*	26.0%	27.4%	33.1%	25.5%	16.6%	22.4%	45.1% ³	54.6% ³	50.5% ³

¹: Based on spiking level as assigned value, 12 results obtained z-score > 5. When applying robust statistics and excluding results with z-scores >5, these 12 results were iteratively identified as outliers, too.

²: Spiking levels were set as the assigned value and used to calculate the z-scores for the corresponding compounds in this preliminary report.

³: These "CV*" (RSD) were calculated based on the spiking level as AV and after eliminating the results identified as outliers.

⁴: Sum of the Spiking and the incurred level was set as the assigned value and used to calculate the z-scores for the corresponding compounds in the 2nd Version of the Preliminary Report from 09.06. Based on this assigned value, 7 results obtained z-score > 5.

5. Valores asignados preliminares (casos particulares)

Compuestos cuyo V_{asignado} se he estimado preliminarmente como el valor teórico adicionado:

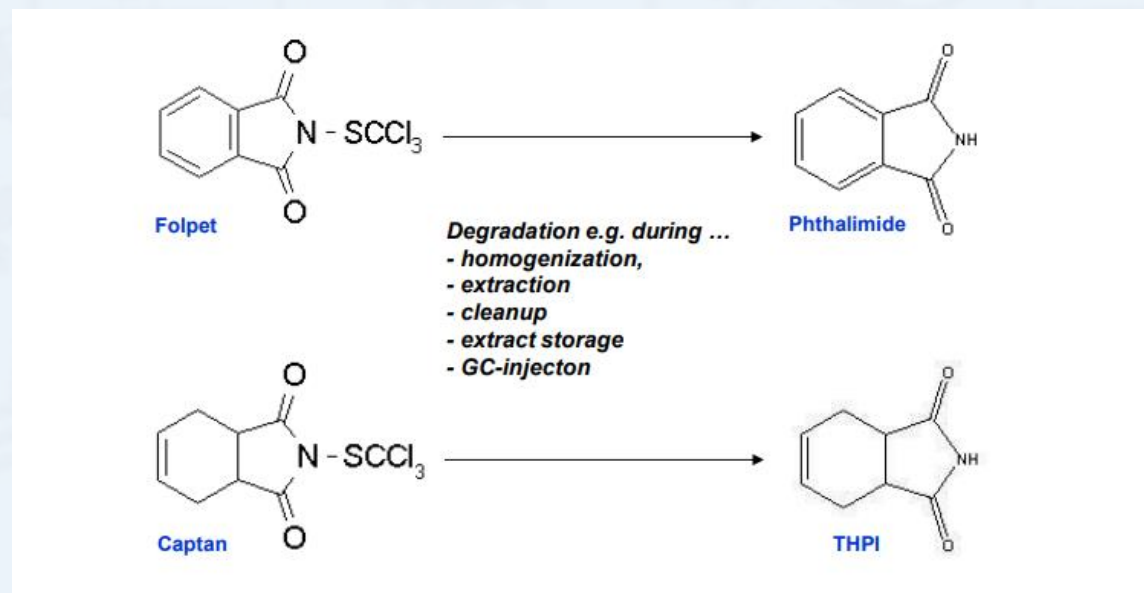
- Mepthyldinocap y Mepthyldinocap (suma): por la gran dispersión de los resultados*.
- 2,4-DNOP (free phenol) por el insuficiente número de datos*.
- Pthalimide (PI)

* Sólo a título informativo

6. Captan, Folpet, THPI y PI

Las degradaciones Captan → THPI y Folpet → PI se producen:

- Durante la preparación de la muestra.
- En el liner de GC.



6. Degradaciones Captan → THPI y Folpet → PI

Durante la preparación de la muestra.

Factores:

- pH
- Temperatura
- Tiempo

Recomendaciones:

- Soluciones patrón acidificadas
- Aplicar QuEChERS Acidificado (A-QuEChERS):
 - 10 mL ACN + 1% ácido fórmico
 - 1^{as} sales: 4 g MgSO₄ y 1 g NaCl (sin sales tampón citrato)
 - Evitar PSA en dSPE o reacidificar rápidamente.
- * Problema: Más interferentes coextraídos.
- Molienda/ Trituración criogénica
- Mantener los homogeneizados congelados hasta su análisis
- Calibración apropiada

6. Degradaciones Captan → THPI y Folpet → PI

Durante la inyección en GC.

Termolabilidad de los compuestos parentales.

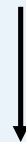
Actividad superficial del liner y primera parte de la columna:

- Los puntos activos interaccionan con los compuestos parentales de forma casi catalítica, favoreciendo su ruptura.
- Aumenta de inyección a inyección e incluso localmente de un punto a otro del liner.
- Deterioro mayor cuantos más compuestos coextraídos de la matriz
- Presencia de matriz papel competitivo por los sitios activos: se debe parecer la de los patrones de calibración a la de la muestra.

Requiere **Calibración adecuada** para compensar los efectos de la matriz

6. Captan, Folpet, THPI y PI por GC

$$(TH)PI_{\text{Cromatograma GC}} = (TH)PI_{\text{en Vial de Inyección}} + (TH)PI_{\text{Degradación dte la Inyección}}$$



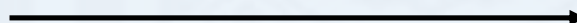
$$(TH)PI_{\text{en Vial de Inyección}} = (TH)PI_{\text{Original en Muestra}} + (TH)PI_{\text{Degradación dte Preparación}}$$

$(TH)PI_{\text{Degradación dte la Inyección}}$



Se puede saber calculando
cuánto parental había antes de
la inyección: Calibración
Apropiada.

$(TH)PI_{\text{Degradación dte Preparación}}$



Debe minimizarse.

6. Captan, Folpet, THPI y PI

EURL-SRM: 3 Posibilidades para soslayar los problemas asociados al análisis directo por GC:

- a) Análisis directo de parentales y de compuestos de degradación por LC-MS/MS: No fácil.
- b) Análisis directo de los parentales por GC y de los compuestos de degradación por LC-MS/MS.
- c) Conversión cuantitativa de los parentales a THPI y PI seguida de la medida por LC-MS/MS utilizando THPI y PI para la calibración.
 - Problema: falta de información diferenciada por analito, útil en **Estudios de Evaluación del Riesgo**.
 - Si sólo nos interesa la SUMA (Legislación), la degradación es tolerable.

7. Falsos negativos preliminares

Laboratorios de EU/EFTA:

35 Falsos negativos enviados por 26 laboratorios (4 FN España, 3 laboratorios):

7x Chloridazon-desphenyl (1)	3x Mepthyldinocap	1 Falso negativo preliminar (Lab 66, no español): captan negativo estando por debajo de su RL. Decisión final tras consulta al Comité Científico.
5x Captan (1 España)	2x 2,4-DNOP (free phenol)	
5x Phthalimide (1)	2x Dithiocarbamates	
5x Formetanate-HCl	1x Chlorothalonil, ETU, Folpet (1) , Maleic hydrazide, Pimetrozine	

Laboratorios Terceros Países:

3 Falsos negativos enviados por 2 laboratorios

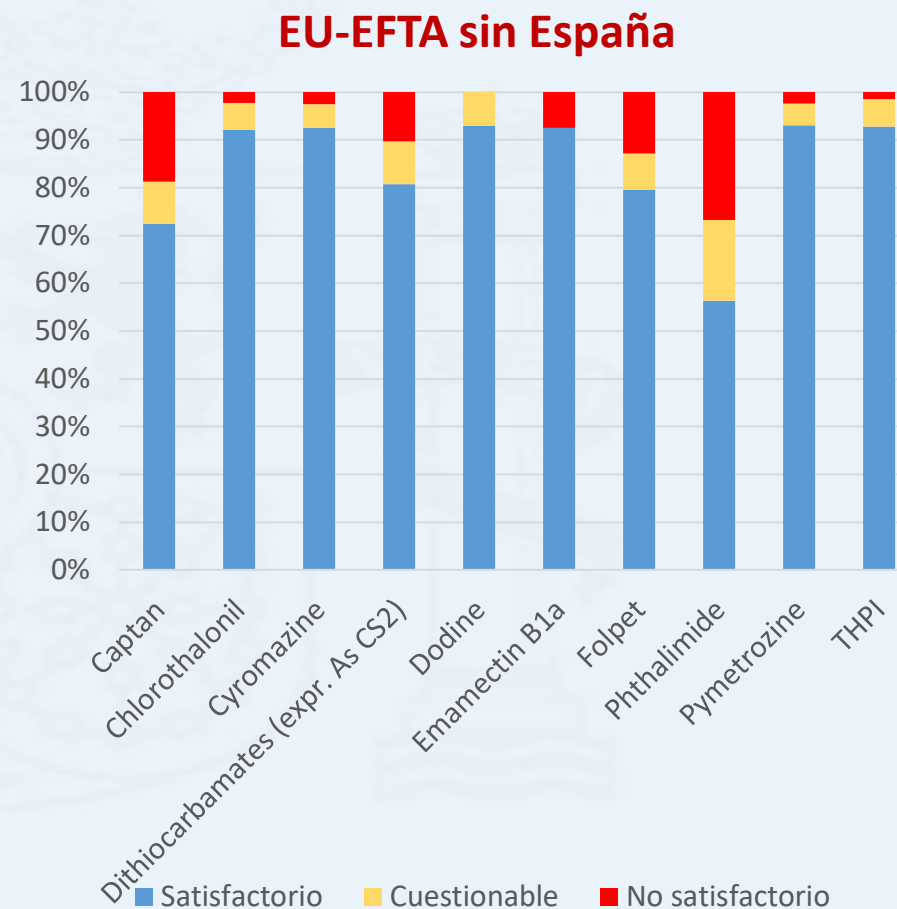
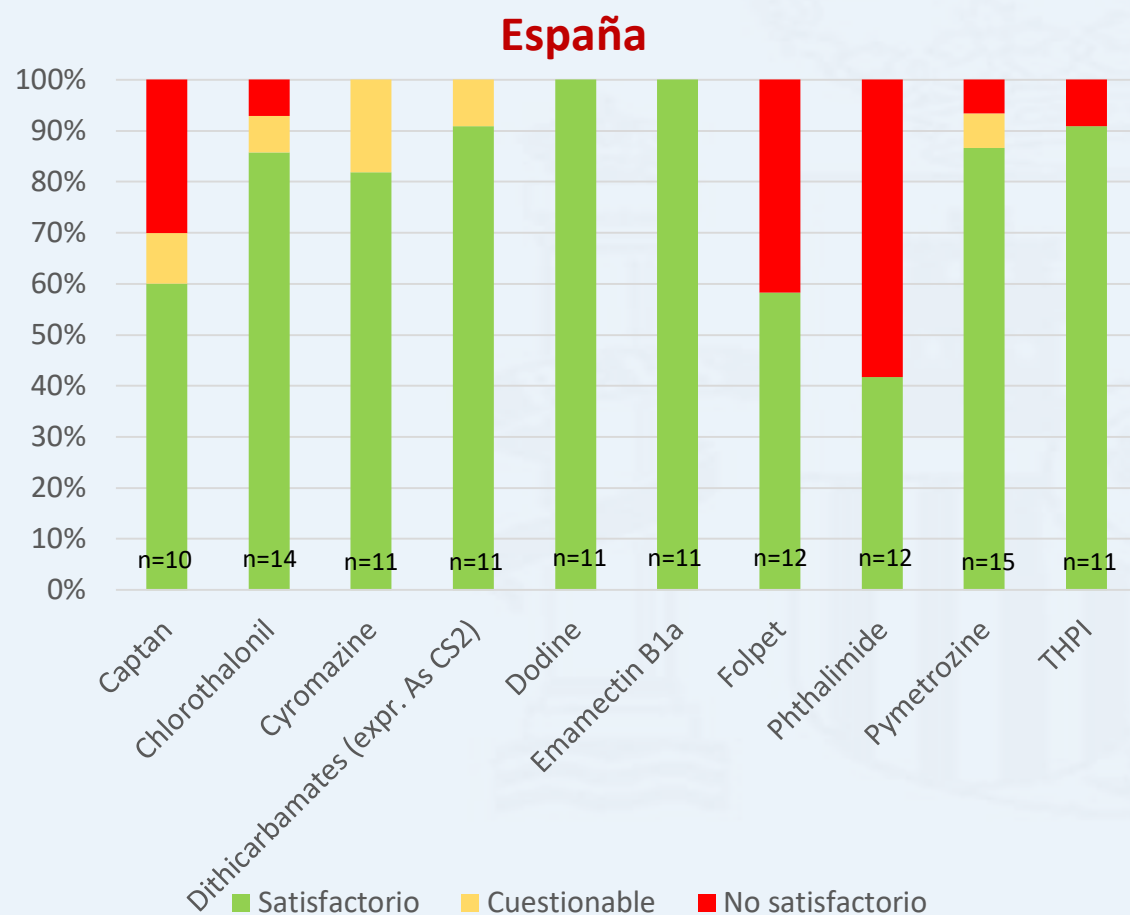
- 1x Captan
- 2x Formetanate-HCl
- 1x Chlorothalonil

8. Falsos positivos preliminares (ninguno España)

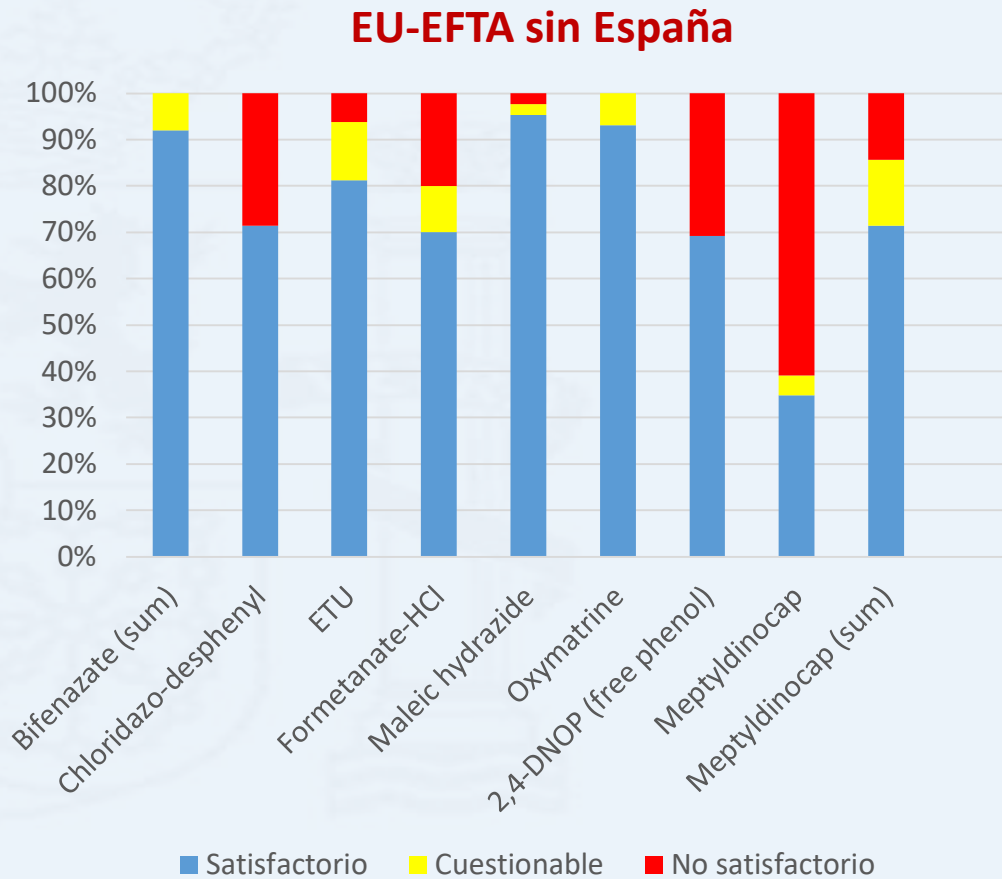
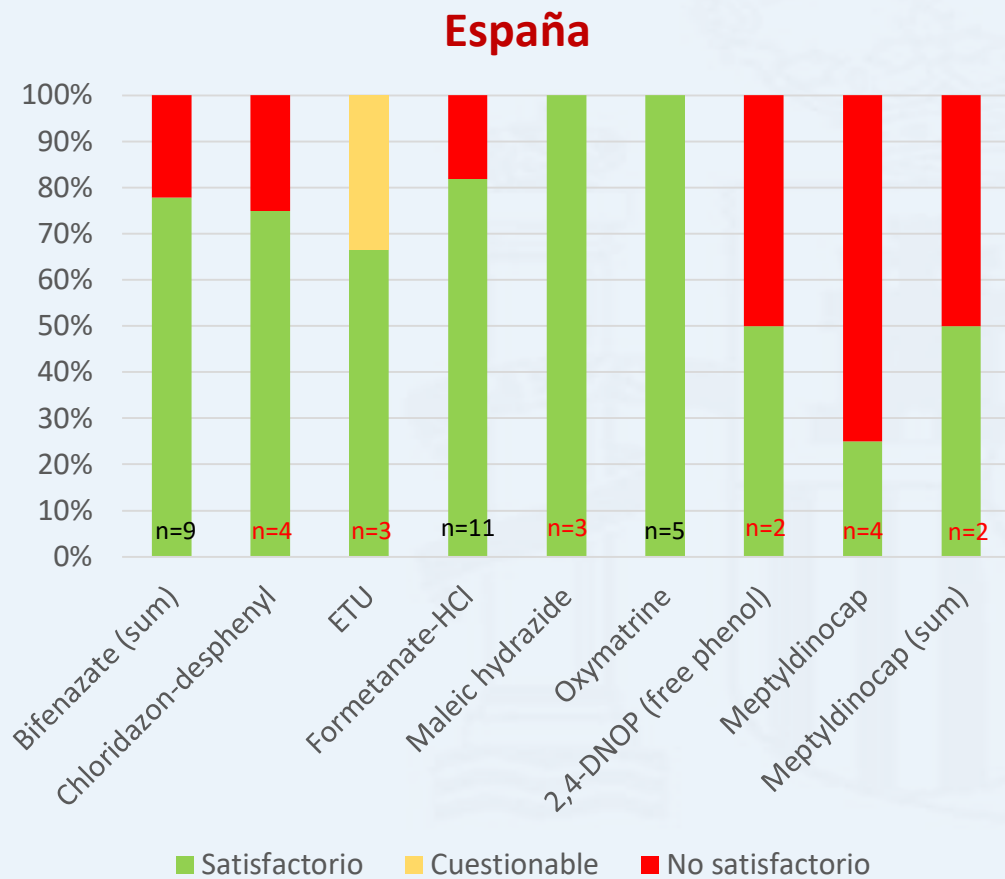
Table 4: False positive results in the EUPT-SRM17

Lab Code	Compound	MRRL	Analysed	Detected	Conc [mg/kg]	RL [mg/kg]	Judgement (preliminary)
74	Paraquat (dication)	0.01	Yes	Yes	0.92	0.01	FP
75	BAC-C12 (chloride)	0.02	Yes	Yes	0.68	0.02	FP
75	DDAC-C10 (chloride)	0.01	Yes	Yes	0.099	0.01	FP
102	Matrine	0.02	Yes	Yes	0.029	0.02	FP
70	TFNG	0.01	Yes	Yes	0.0147	0.01	Not FP. TFNG was present in trace amount in the test material.
89	TFNG	0.01	Yes	Yes	0.011	0.01	
15	TFNG	0.01	Yes	Yes	0.00639	0.01	Not FP, TFNG was present in trace amount in the test material and reported result < or = RL and MRRL.
30	TFNG	0.01	Yes	Yes	0.004	0.01	
47	TFNG	0.01	Yes	Yes	0.004	0.01	
90	TFNG	0.01	Yes	Yes	0.010	0.01	
112	TFNG	0.01	Yes	Yes	0.006	0.01	
Results of labs based in countries outside the EU/EFTA zone							
103	TFNA	0.01	Yes	Yes	0.115	0.01	FP
103	TFNG	0.01	Yes	Yes	0.0087	0.01	Not FP. TFNG was present in trace amount in the test material and reported result < RL and MRRL.

9. Z scores preliminares EUPT-SRM16: compuestos obligatorios



8. Z scores preliminares EUPT-SRM16: compuestos voluntarios



10. Clasificación preliminar de los laboratorios españoles por categorías

Categoría A (suficiente alcance):

- ✓ Analizar al menos el 90% de los plaguicidas obligatorios de la target list (≥ 15).
- ✓ Informar correctamente el valor de al menos el 90% de los analitos presentes en la muestra (≥ 9).
- ✓ No informar ningún falso positivo.

	Lab code	Plaguicidas analizados (%)	Plaguicidas detectados (%)	AAZ
Categoría A (5/17, 29%) EU: 59%	38	100	100	0,6
	44	100	100	1,0
	57	90	90	1,6
	99	100	100	0,7
	128	100	100	2,1

Average of the Absolute Z score (AAZ)

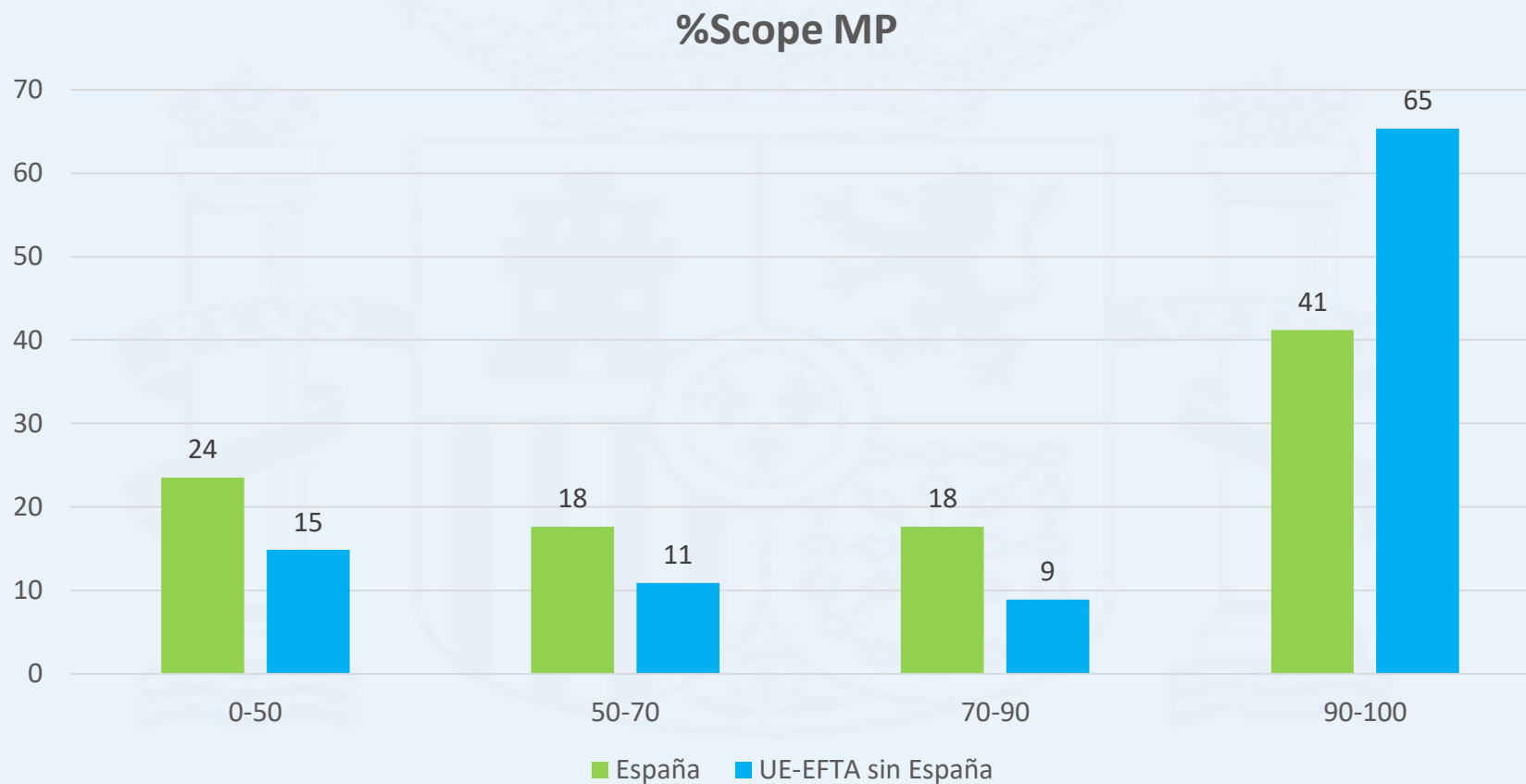
$$AAZ = \frac{\sum_{i=1}^n |z_i|}{n}$$

Nº datos	AAZ $\leq 2,0$	$2,0 < AAZ < 3,0$	AAZ $\geq 3,0$
EU/EFTA	80	1	0
España	4	1	0

10. Clasificación preliminar de los laboratorios españoles por categorías

	Lab code	Nº plaguicidas obligatorios analizados	Nº plaguicidas obligatorios detectados	Nº Z scores ≤ 2	FNs	FPs
Categoría B (España: 12/17: 71%) EU-EFTA sin España: 41/101: 41%	13	10 (100%)	8	7 (1 cuestionable) (70%)	2	0
	29	3 (30%)	3	3 (30%)	0	0
	31	1 (10%)	1	1 (10%)	0	0
	32	2 (20%)	2	2 (20%)	0	0
	46	3 (30%)	3	3 (30%)	0	0
	90	9 (90%)	9	5 (2 cuestionables) (50%)	0	0
	96	6 (60%)	6	6 (60%)	0	0
	123	8 (80%)	8	7 (1 cuestionable) (70%)	0	0
	124	6 (60%)	6	3 (2 cuestionables) (30%)	0	0
	125	7 (70%)	7	6 (1 cuestionable) (60%)	0	0
	126	6 (60%)	6	5 (50%)	0	0
	127	8 (80%)	8	6 (1 cuestionable) (60%)	0	0

11. Comparación del alcance de compuestos obligatorios EU/EFTA vs España.





Conclusiones - EUPT-SRM17

- Participación de laboratorios españoles algo superior a los dos años anteriores: 17 vs 14-15 laboratorios.
- Los Laboratorios con obligación de participación deben justificar el motivo de no hacerlo.
- No se informan Falsos Positivos.
- Falsos Negativos compuestos obligatorios: 3 analitos en dos laboratorios diferentes.
- Z scores satisfactorios en compuestos obligatorios: 32% (más bajo que año pasado, 46%).
- Laboratorios en categoría A: 29 % en España (59% en EU/EFTA).
- Necesidad de aumentar los alcances en SRM.



Servicio de Plaguicidas CNA

Contacto: plaguicidas-cna@aesan.gob.es