

commission du codex alimentarius



ORGANISATION DES NATIONS
UNIES POUR L'ALIMENTATION
ET L'AGRICULTURE

ORGANISATION
MONDIALE
DE LA SANTÉ



BUREAU CONJOINT: Viale delle Terme di Caracalla 00153 ROME Tél: +39 06 57051 www.codexalimentarius.net Email: codex@fao.org Facsimile: 39 06 5705 4593

Point 7(b) de l'ordre du jour

CX/PR 07/39/6-Add. 1
Avril 2007

PROGRAMME MIXTE FAO/OMS SUR LES NORMES ALIMENTAIRES

COMITE DU CODEX SUR LES RESIDUS DE PESTICIDES

Trente-neuvième session
Pékin, Chine, du 7 au 12 mai 2007

COMMENTAIRES sur la révision proposée de la Liste des Méthodes d'Analyses des Résidus de Pesticides à l'étape 4, soumise par le Kenya et la Corée

KENYA

Au Kenya, les méthodes communément utilisées pour l'analyse des pesticides sont GC-MS et HPLC, principalement dans l'analyse de l'organochloré, l'organophosphoré et les carbamates. Cependant, le Kenya n'a pas d'objection concernant les dix méthodes d'analyses proposées par le Canada.

Les normes européennes élaborées par CEN/TC275 méthodes d'analyse horizontale des produits alimentaires proposées par la délégation allemande.

Détermination par PCB.

Le Kenya propose que ces méthodes de 1998 soient actualisées ou confirmées afin l'on puisse continuer d'utiliser des méthodes validées.

COREE

La République de Corée a soumis une suggestion de méthode analytique pour les résidus de dithiocarbamate lors de la 38ème réunion du CCPR.

La teneur de cette suggestion a légèrement changé. Dans la section expérimentale, les facteurs de conversion sont modifiés de 1,125 à 1,78 pour le dérivé du thiram et de 0,938 à 1,07 pour le dérivé du nabam. Une version révisée de la méthode y compris ces corrections est jointe comme suit :

Méthodes analytiques pour les résidus du Dithiocarbamate

Principe

Les dithiocarbamates sont des fongicides agricoles pouvant être classés en 3 groupes selon les structures chimiques telles que les diméthyl-dithiocarbamates, éthylène-bisdithiocarbamate et propylène-bisdithiocarbamates. Ferbam, thiram et ziram appartiennent au groupe diméthyl-dithiocarbamate ; mancozeb, maneb, metiram, nabam et zineb au groupe éthylène-bisdithiocarbamate et propineb au propylène-bisdithiocarbamate. La méthode analytique pour les

dithiocarbamates dans les aliments a été améliorée pour les détecter en trois groupes différents. Les objectifs sont décomposés en médian alcaline, suivi par méthylation et ensuite analysés par HPLC

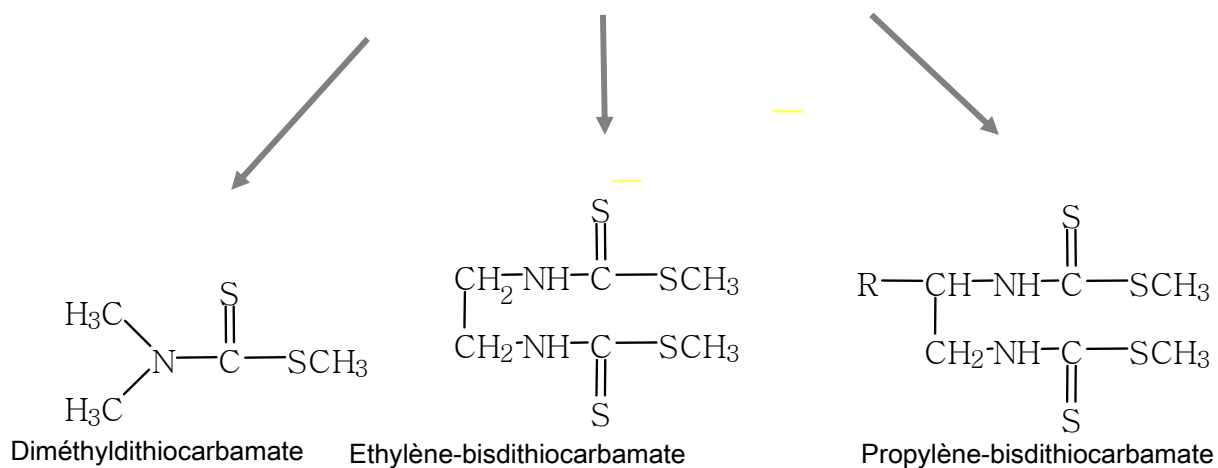
- **Diméthylidithiocarbamates : ferbam, thiram, ziram**
- **Ethylène-bisdithiocarbamates: mancozeb, maneb, metiram, nabam, zineb**
- **Propylène-bisdithiocarbamate : Propineb**

Ferbam, thiram, ziram

Maneb, mancozeb, metiram,
nabam, zineb

Propineb

Méthylation
(avec 0.05M méthyle iodure)



Section expérimentale

1. Equipement et instruments

Instrument : HPLC (Agilent série 1100 series)

Colonne : C18 colonne (250*4.6mm i.d., 5 µm, Shiseido, Japon)

Phase mobile : acétonitrile-eau-méthanol(25:65:35)

Débit : 1.0ml/min.

Détecteur : UV 272nm (Agilent G1314A VWD)

Centrifuge : Centrifuge réfrigérée à usage multiple LX-130(TOMY KOGYO, TOKYO, Japon)

Filtre fibre de verre : PYREX 17G – 1(ID 65mm)

2. Réactifs

Thiram (99% Dr. Erenstorfer GmbH , Allemagne)

Nabam (67% Dr. Erenstorfer GmbH , Allemagne)

Propineb (75% Riedel - de Haen, Allemagne)

Méthyle iodure (99% : Lancaster, England)

Tétra butyle phosphate bimétallique d'ammonium (97%, Sigma-Aldrich, USA)

Acide éthylène diamine tetraacetic tetrasodium salt dihydrate(titrage minimum 99%, Sigma-Aldrich, USA)

L- Cystéine chlorhydrique anhydre(minimum 98%, Sigma-Aldrich, USA)

1,2-propanediol (99%, Sigma-Aldrich, USA)

Méthane dichlorique (99.8%, J.T.Baker, USA)

Méthanol (99.9%, Burdick & Jackson, USA)

Hexane (99.9%, Burdick & Jackson, USA)

Acide chlorhydrique (35~37%, Wako, Japon)

Soude caustique (96%, Wako, Japon)

Chlorure de sodium (99%, Wako, Japon)

Solution EDTA

- **pH 9.5-9.6** : 0.5g of L-cystéine et 100ml de 0.25M EDTA dans 0.45M soude caustique

- **pH 7.0** : 0.5g of L-cystéine et 100ml de 0.25M EDTA dans 0.45M soude caustique (adapté au pH 7.0 avec 2 M acide chlorhydrique).

Solution standard

- **Thiram** était préparé dans du méthanol (100mg/mL).

- **Nabam et propineb** étaient préparés dans une solution EDTA (pH 9.5-9.6). Et ensuite le pH était immédiatement adapté à environ 7.0 avec 2 M acide chlorhydrique (100mg/mL). Ces solutions devaient être utilisées immédiatement après préparation.

- Les solutions préparées ont été diluées avec les solutions EDTA (adaptées au pH 7.0).

- Les concentrations des solutions standard finales étaient multipliées par un facteur de conversion 1.78 pour le dérivé thiram et 1.07 pour le dérivé nabam.

Procédure analytique

1. Extraction

Un petit échantillon (20g) était coupé en 10 à 15 morceaux et analysé immédiatement. Les morceaux extérieurs de raisins, ginseng et 'Chinese matrimony vine' (lycium chinense) ont été analysés. Le chou, le piment rouge, l'oignon et le chou coréen n'étaient pas hachés.

L'échantillon a été secoué dans 0,5g de L-cystéine et 100 ml de solution EDTA ([H 9,5-9,6) pendant 5 minutes dans une bouteille en verre fermée. L'extrait a été filtré dans un filtre en fibre de verre. Les extraits qui étaient trop visqueux pour être filtrés directement (p.ex. ceux de la fraise) ont été centrifugés pendant 10 minutes à 1.700 tr/min avant d'être filtrés.

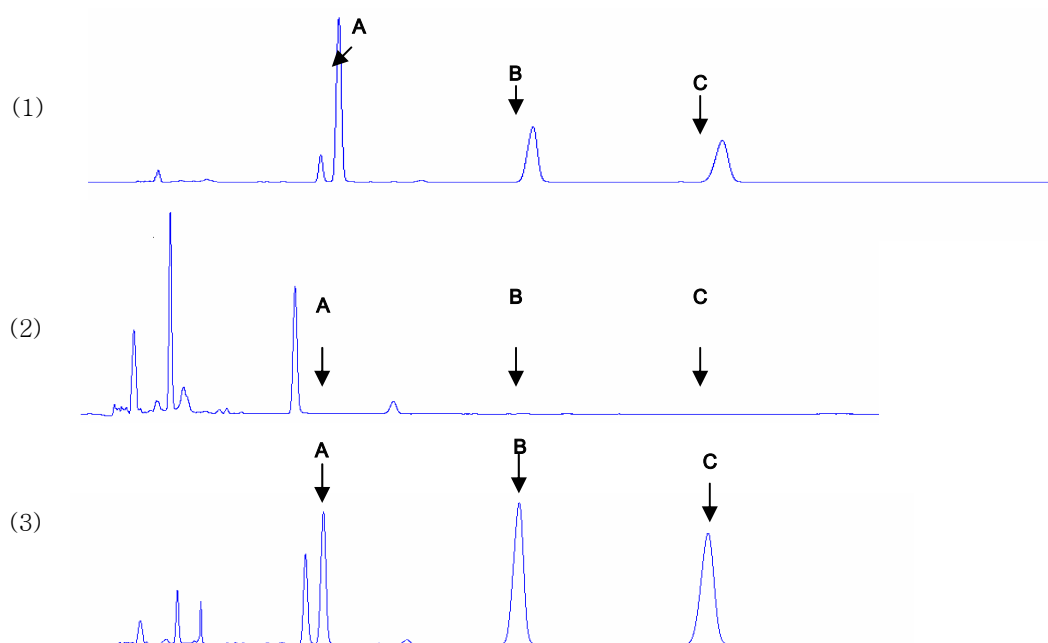
La bouteille et le filtre ont été rincés avec 10 mL(*3) de solution EDTA, qui a été combinée dans les extraits. Cinq mL de 0,41 M de tétra butyle phosphate bimétallique d'ammonium et 10g de chlorure de sodium ont été ajoutés dans les extraits pendant que l'on agitait le mélange. Le pH des extraits a été soigneusement adapté à environ 7,0 avec 2 M d'acide chlorhydrique (* le temps d'extraction doit être de moins de 15 minutes).

2. Dérivation

Quarante mL de 0,05 M iodure de méthyle dans méthane dichlorique hexane (1 :1) ont été ajoutés dans les extraits. Le mélange fut ensuite vigoureusement agité pendant 10 minutes. Ensuite la couche supérieure fut centrifugée pendant 5 minutes à 800 tr/min. 20 mL des extraits a été prélevé et 5 mL de 20% 1, 2-propanediol a été ajouté dans le méthane chlorique (solution de conservation). Le solvant et l'excédent d'iodure de méthyle ont été enlevés à 30 °C dans un évaporateur rotatoire. Le résidu a été dilué dans 1,0 mL de méthanol et 10 µL ont été analysés par HPLC en utilisant une détection UV à 272 nm.

Résultats

1. Méthode HPLC



III. 1 Chromatogramme typique des résidus de dithiocarbamate

(1) Mélange de thiram standard, nabam et propineb

(2) Echantillon témoin

(3) Echantillon raisin avec thiram, nabam et propineb

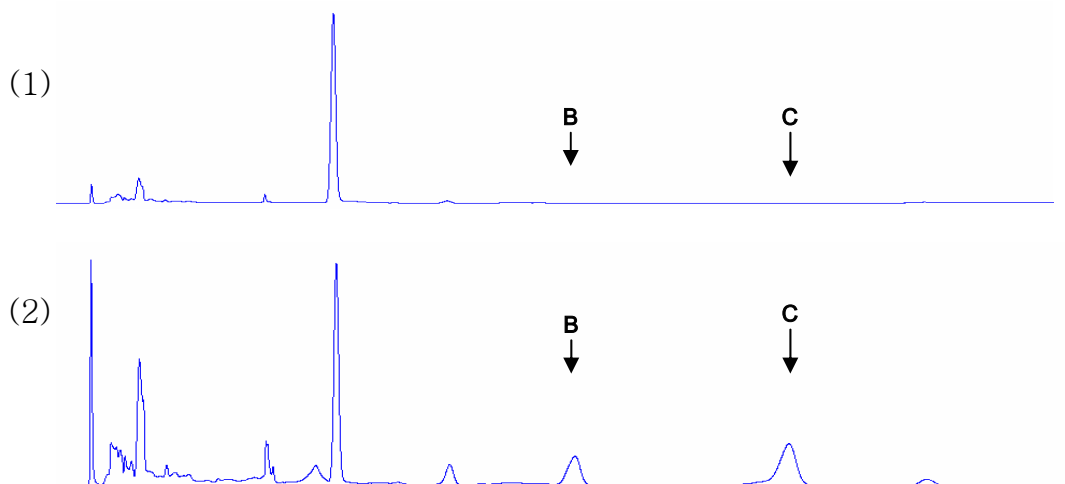
A : Diméthylthiocarbamate (ferbam, thiram et ziram)

B : Ethylène bis (dithiocarbamate) (maneb, mancozeb, metiram, nabam et zineb)

C : Propylène bis dithiocarbamate(propineb)

Limite de détermination

- Diméthylthiocarbamates 0.005mg/kg,
- Ethylène bis dithiocarbamates 0.01mg/kg,
- Propylène bis dithiocarbamate 0.02mg/kg



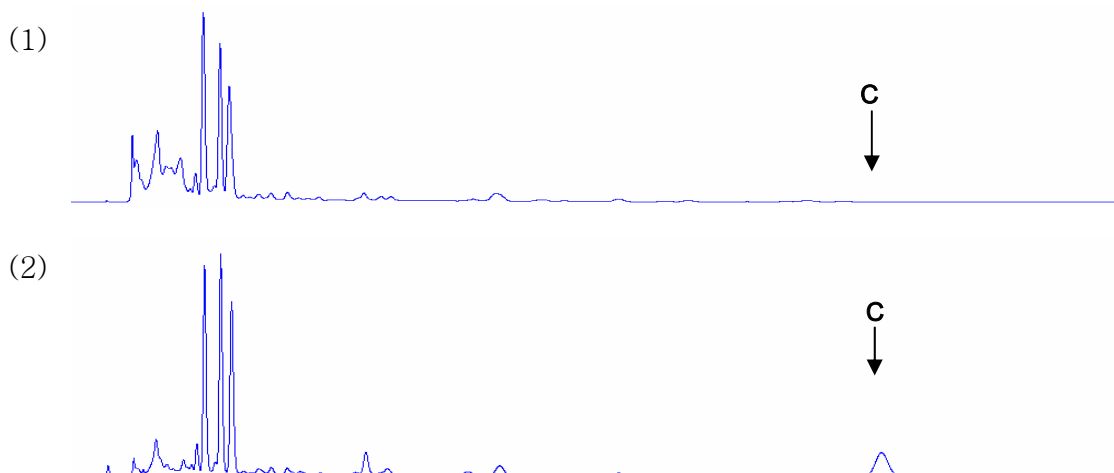
III. 2 Chromatogramme typique de résidus de dithiocarbamate

(1) Echantillon témoin

(2) Echantillon d'oignon avec nabam et propineb

B : Ethylène bis(dithiocarbamate) (maneb, mancozeb, metiram, nabam et zineb)

C : Propylène bis dithiocarbamate(propineb)

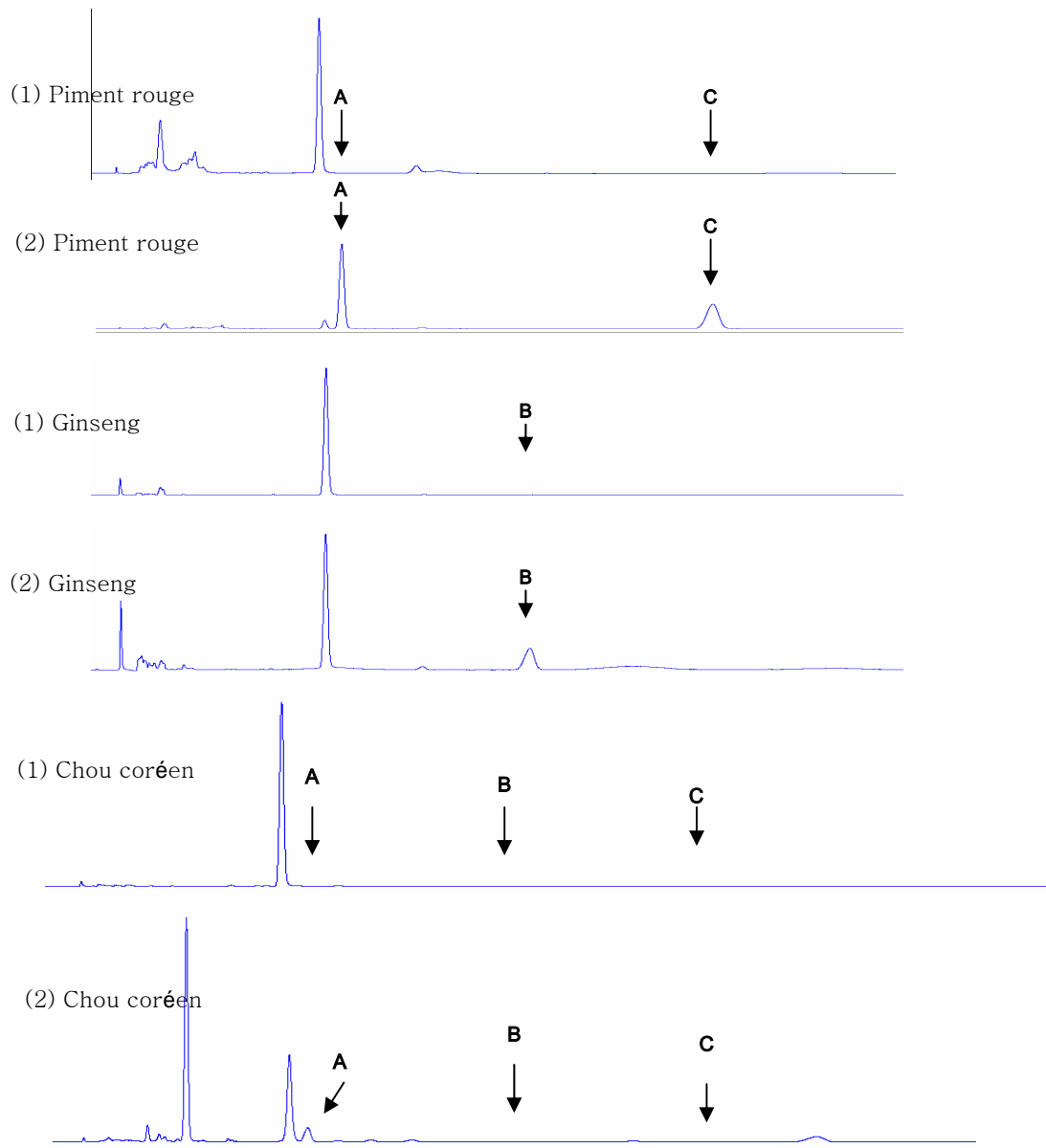


III. 3 Chromatogramme typique de résidus de dithiocarbamate

(1) Echantillon témoin

(2) Chinese matrimony vine (lycium chinense) avec nabam et propineb

C : Propylène bis dithiocarbamate(propineb)



III. 4 Chromatogramme typique de résidus de dithiocarbamate

(1) Echantillon témoin

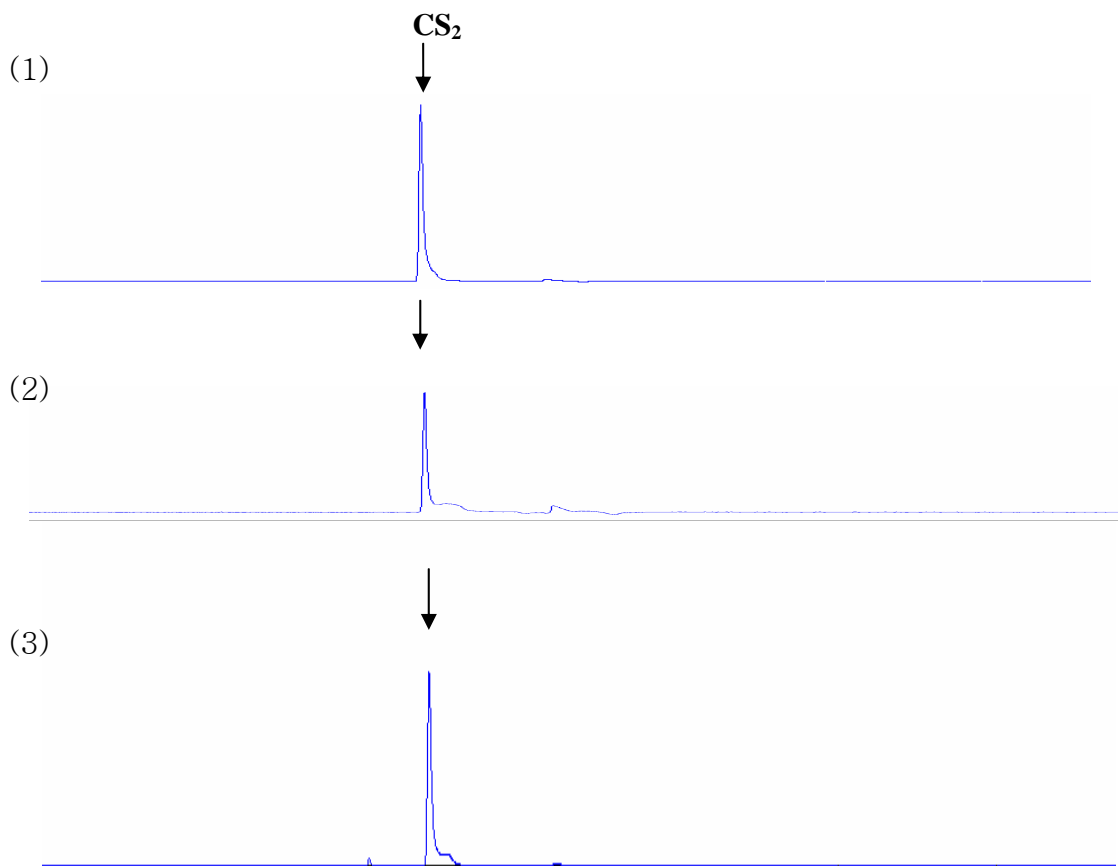
(2) Echantillon avec thiram, nabam et propineb

A : Diméthylthiocarbamate (ferbam, thiram et ziram)

B : Ethylène bis(dithiocarbamate) (maneb, mancozeb, metiram, nabam et zineb)

C : Propylène bis dithiocarbamate (propineb)

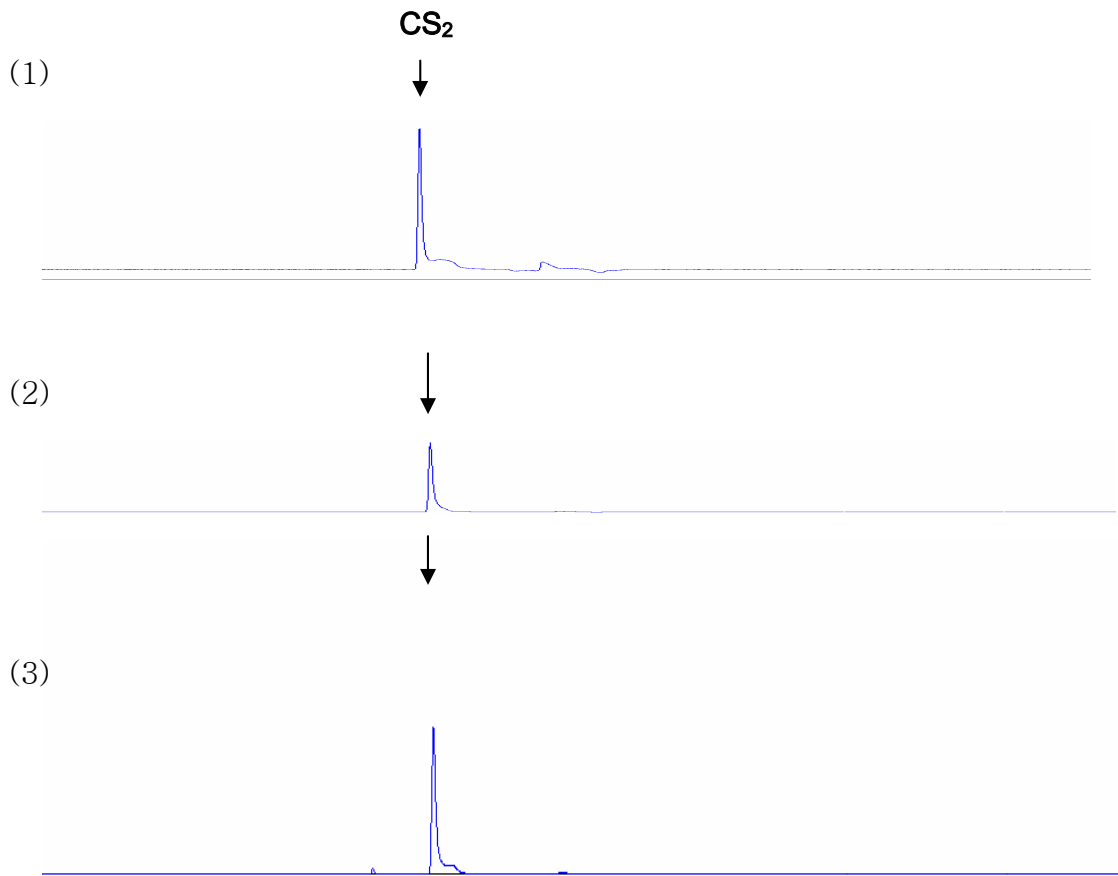
2. Methode GC



III. 5 Chromatogramme typique de résidus de dithiocarbamate en utilisant la méthode du CS₂

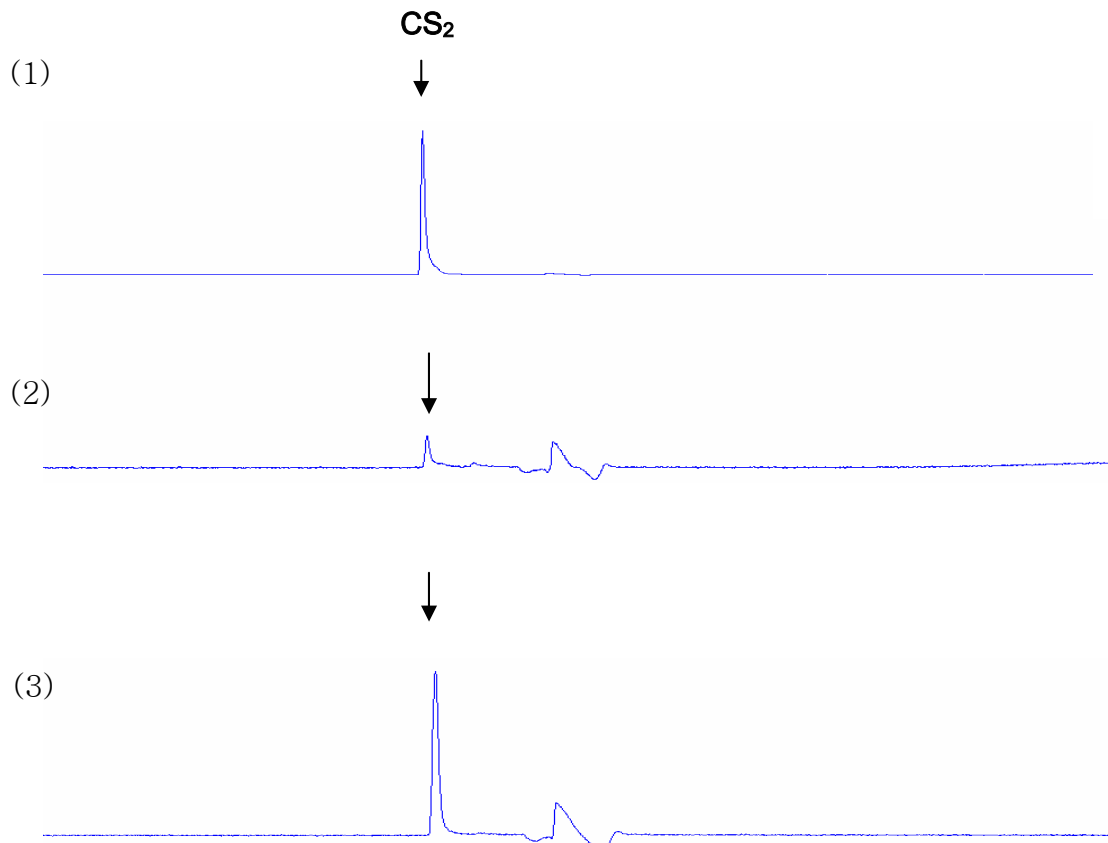
- (1) Standard du nabam
- (2) Echantillon témoin du chou
- (3) Echantillon du chou avec nabam

Limite de détermination (LOD) : 0.005mg/kg



III. 6 Chromatogramme typique des résidus de dithiocarbamate en utilisant la méthode du CS₂

- (1) Standard du nabam
- (2) Echantillon témoin du chou coréen
- (3) Echantillon du chou coréen avec nabam



III. 7 Chromatogramme typique des résidus du dithiocarbamate en utilisant la méthode du CS₂

- (1) Standard du nabam
- (2) Echantillon témoin du piment rouge
- (3) Echantillon de piment rouge avec nabam

Tableau 1. Comparaison des résultats

	Méthode HPLC			Méthode GC (CS ₂)
	A	B	C	nabam
Oignon	-	81.2±3.2	74.4±1.2	-
Piment rouge (séché)	89.0±2.5	-	80.7±0.8	106.2±15.3
Chou	-	81.2±1.8	-	122.2±16.9
Chou coréen	-	85.9±2.6	-	112.5±17.1
Raisin	76.9±1.6	108.8±3.4	112.5±3.2	77.7±8.5
Ginseng	-	-	95.9±2.5	83.5±10.4
Chinese matrimony vine	-	-	76.9±1.8	90.6±14.2

A : Diméthylthiocarbamate

B : Ethylène bis (dithiocarbamate),

C : Propylène bis dithiocarbamate

Tableau 2. la condition de la méthode du CS₂

Instrument	Séries HP-6890
Détecteur	Détecteur photométrique de flamme (FPD)
Colonne	DB-WAXETR colonne capillaire 0.53mm i.d. X 30m, 1.00 μ m épaisseur de film
Température	Four colonne : 80□(3min) Détecteur : 250□, Injecteur : 250□
Débit	Support N ₂ 0.4mL/min Gaz combustibles H ₂ 80mL/min Air 110mL/min Composition 45mL/min
Volume d'injection	1 μ l