

# comisión del codex alimentarius



ORGANIZACIÓN DE LAS NACIONES  
UNIDAS PARA LA AGRICULTURA  
Y LA ALIMENTACIÓN

ORGANIZACIÓN  
MUNDIAL  
DE LA SALUD



OFICINA CONJUNTA: Viale delle Terme di Caracalla 00153 ROMA Tel: 39 06 57051 www.codexalimentarius.net Email: codex@fao.org Facsimile: 39 06 5705 4593

**Tema 7(b) del programa**

**CX/PR 07/39/6-Add. 1**  
**Abril de 2007**

## **PROGRAMA CONJUNTO FAO/OMS SOBRE NORMAS ALIMENTARIAS** **COMITÉ DEL CODEX SOBRE RESIDUOS DE PLAGUICIDAS**

**39ª reunión**  
**Beijing (China), 7 al 12 de mayo de 2007**

### **OBSERVACIONES al Anteproyecto de revisión de la Lista de métodos de análisis de plaguicidas en el trámite 4 presentadas por Kenia y Corea**

#### **KENIA**

Los métodos para el análisis de plaguicidas que se utilizan normalmente en Kenia son GC-MS y HPLC en el análisis de organocloro, organofósforo y carbamatos principalmente. No obstante, Kenia no tiene ninguna objeción a los diez métodos de análisis propuestos por Canadá. Las normas europeas elaboradas por CEN/TC275, Análisis de alimentos-Métodos horizontales propuestas por la delegación alemana.

Determinación de PCB

Kenia propone que los métodos de 1998 sean actualizados o que se confirmen para que pueda continuar su validez de uso.

#### **COREA**

La República de Corea presentó una propuesta de métodos analíticos para residuos de ditiocarbamato en la 38ª reunión del CCPR.

Los contenidos de dicha propuesta se han modificado ligeramente. En la sección experimental, los factores de conversión se han modificado de 1,125 a 1,78 para la derivación de thiram y de 0,938 a 1,07 para la derivación de nabam. Además de estas correcciones, a continuación se adjunta una versión revisada del método.

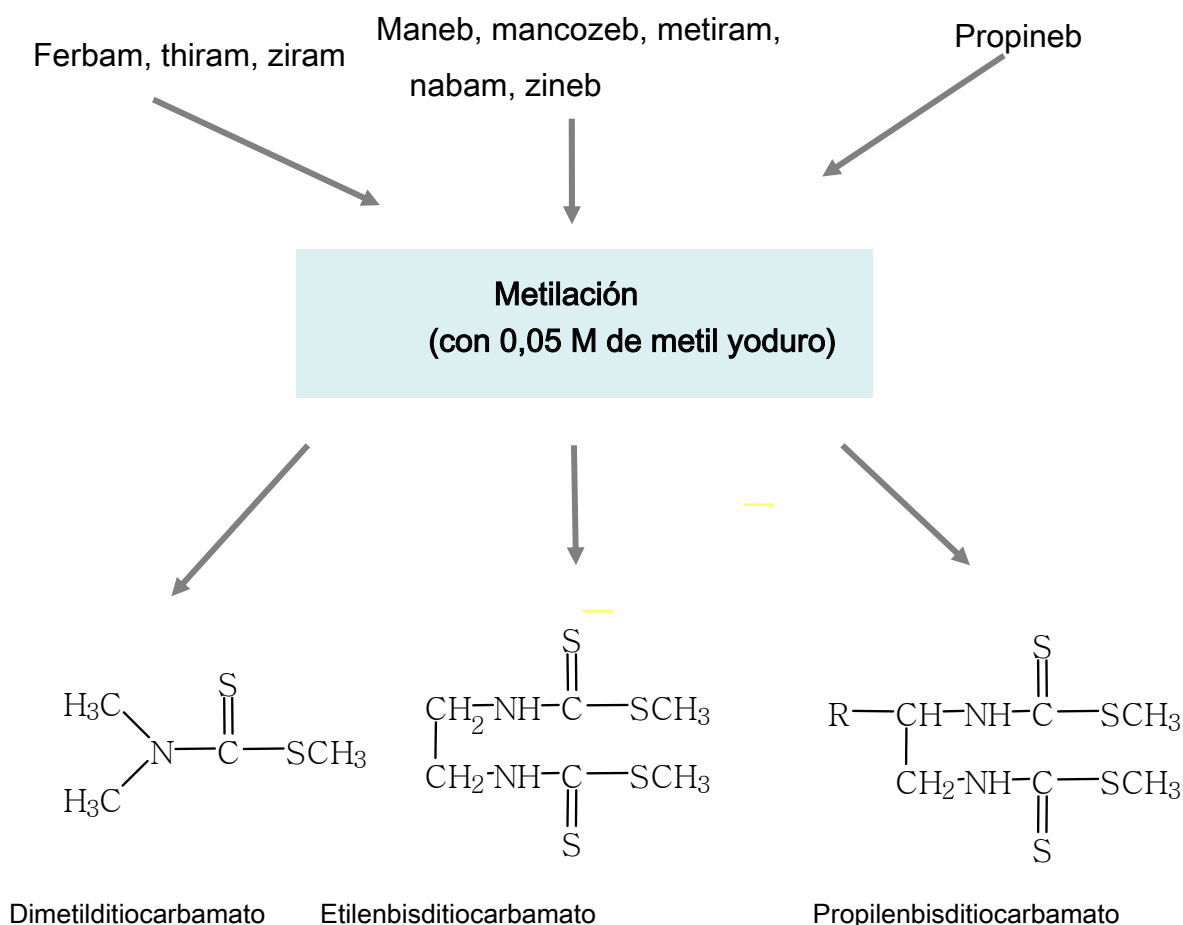
#### **Métodos analíticos para residuos de ditiocarbamato**

##### **Principio**

Los ditiocarbamatos son fungicidas agrícolas que pueden clasificarse en 3 grupos, dependiendo de las estructuras químicas, como dimetilditiocarbamatos, etilenbisditiocarbamatos y propilenbisditiocarbamato. Ferbam, thiram y ziram pertenecen al dimetilditiocarbamato, mancozeb,

maneb, metiram, nabam y zineb pertenecen al etilenbisditiocarbamato, y el propineb pertenece al propilenbisditiocarbamato, respectivamente. El método analítico para ditiocarbamatos en los alimentos ha sido mejorado para distinguirlos como 3 grupos diferentes. Los objetivos se descomponen en la media alcalina, seguido de metilación y después son analizados por HPLC.

- **Dimetilditiocarbamatos: ferbam, thiram, ziram**
- **Etilenbisditiocarbamatos: mancozeb, maneb, metiram, nabam, zineb**
- **Propilenbisditiocarbamato: Propineb**



## Sección experimental

### 1. Aparatos y equipo

Instrumento: HPLC (Agilent 1100 serie)

Columna: C18 columna (250\*4,6 mm i.d., 5 µm, Shiseido, Japón)

Fase móvil: acetonitrilo-agua-metanol (25:65:35)

Velocidad del flujo: 1,0 ml/min.

Detector: UV 272 nm (Agilent G1314A VWD)

Centrifugadora: Centrifugadora refrigerada multiuso LX-130 (TOMY KOGYO, TOKIO, Japón)

Filtro de fibra de vidrio: PYREX 17G – 1 ( ID 65mm)

### 2. Reactivos

Thiram (99% Dr. Erenstorfer GmbH, Alemania)

Nabam (67% Dr. Erenstorfer GmbH, Alemania)

Propineb (75% Riedel - de Haen, Alemania)

Metil yoduro (99%: Lancaster, Inglaterra)

Tetrabutilamonio hidrógeno sulfato (97%, Sigma-Aldrich, EE.UU.)

Ácido etilendiaminotetraacético sal tetrasódica dihidratada (titulación mínima 99%, Sigma-Aldrich, USA)

L- Cisteína clorhidrato anhidro (mínimo 98%, Sigma-Aldrich, EE.UU.)

1,2-propanediol (99%, Sigma-Aldrich, EE.UU.)

Diclorometano (99,8%, J.T.Baker, EE.UU.)

Metanol (99,9%, Burdick & Jackson, EE.UU.)

Hexano (99,9%, Burdick & Jackson, EE.UU.)

Ácido clorhídrico (35~37%, Wako, Japón)

Hidróxido sódico (96%, Wako, Japón)

Cloruro sódico (99%, Wako, Japón)

#### Solución de EDTA

- **pH 9,5 a 9,6:** 0,5 g de L-cisteína y 100 ml de 0,25M de EDTA en 0,45 M de hidróxido sódico.
- **pH 7,0:** 0,5 g de L-cisteína y 100 ml de 0,25 M de EDTA en 0,45 M de hidróxido sódico (ajustado al pH 7,0 con 2 M de ácido clorhídrico).

#### Solución estándar

- **Thiram** se preparó en metanol (100 mg/mL).
- **Nabam y propineb** se prepararon en solución de EDTA (pH 9,5 a 9,6) y después el pH se modificó inmediatamente a aproximadamente 7,0 con 2 M de ácido clorhídrico (100 mg/mL). Estas soluciones debían utilizarse inmediatamente después de su preparación.
- Las soluciones de existencias se diluyeron con solución de EDTA (pH modificado a 7,0).

- Las concentraciones de las soluciones estándar finales se multiplicaron por el factor de conversión de 1,78 para el derivado de thiram y 1,07 para el derivado de nabam.

## Proceso analítico

### 1. Extracción

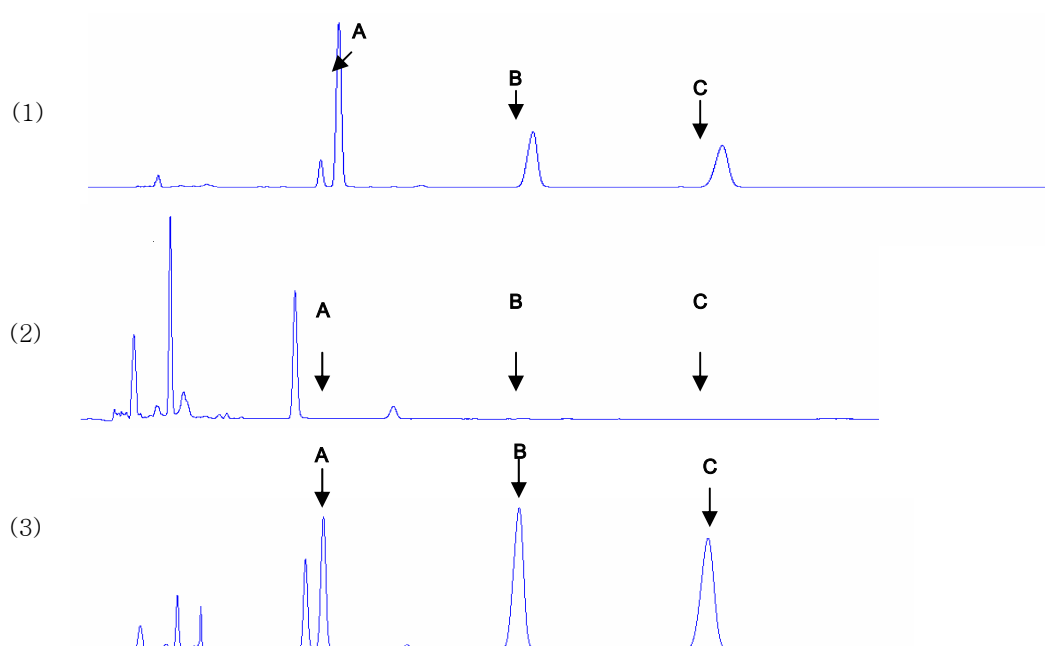
Una muestra alicuota (20 g) se cortó en 10 a 15 piezas y se analizó inmediatamente. Se analizaron las partes exteriores de uvas, ginseng, y “*Chinese matrimony vine*” (*Lycium chinense*). La col, pimienta roja, cebolla y col coreana no se cortaron. La alícuota se batió en 0,5 g de L-cisteína y 100 ml de solución de EDTA (pH 9,5 a 9,6) durante 5 minutos en una botella de cristal cerrada. El extracto se pasó por un filtro de fibra de vidrio. Los extractos demasiado viscosos para filtrarlos directamente (p.ej. los de fresas) se centrifugaron durante 10 minutos a 1.700 rpm antes del filtrarlos. La botella y el filtro se enjuagaron con 10 mL(\*3) de la solución de EDTA y se combinaron en los extractos. Al mezclar los extractos se añadieron cinco mL de 0,41 M de tetrabutilamonio hidrógeno sulfato y 10 g de cloruro sódico. El pH de los extractos se modificó a aproximadamente 7,0 con 2 M de ácido clorhídrico (\*Este tiempo de extracción debe ser en 15 minutos.)

### 2. Derivación

Se añadieron cuarenta mL de 0,05 M de metil yoduro en diclorometano-hexano (1:1) a los extractos. La mezcla se agitó vigorosamente durante 10 minutos. Después la capa superior se centrifugó durante 5 minutos a 800 rpm. Se tomaron 20 mL de los extractos y se añadieron 5 mL del 20% de 1, 2-propanediol en diclorometano (solución mantenida). El disolvente y el exceso de metil yoduro se suprimieron a 30 °C en un evaporador rotatorio. El residuo se diluyó con 1,0 mL de metanol y 10 µl se analizaron por HPLC utilizando detección UV a 272 nm.

## Resultados

### 1. Método HPLC



**Fig. 1 Cromatograma típico de residuos de ditiocarbamato**

(1) Mezcla estándar de thiram, nabam y propineb

(2) Muestra blanco

(3) Muestra de uva espetada con thiram, nabam y propineb

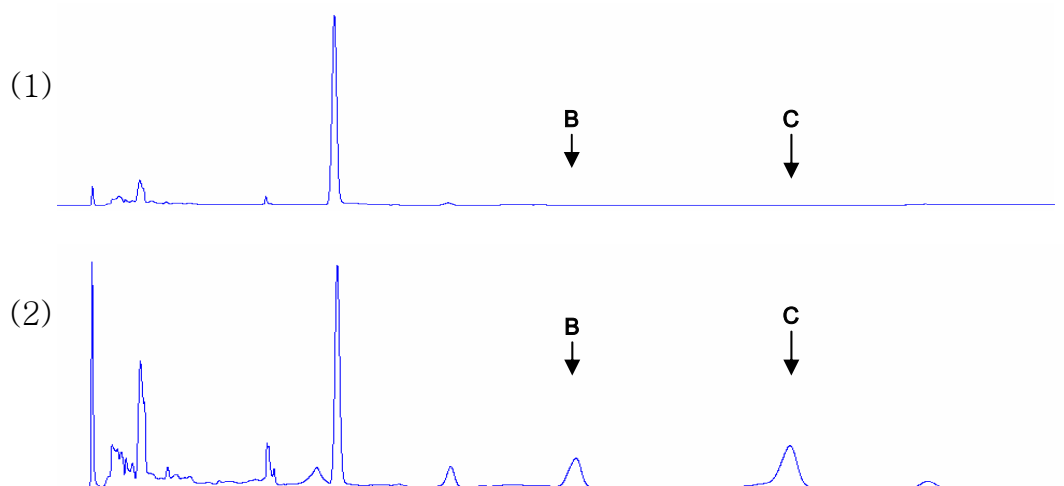
**A: Dimetilditiocarbamato (ferbam, thiram y ziram)**

**B: Etilenbis(ditiocarbamato) (maneb, mancozeb, metiram, nabam y zineb)**

**C: Propilenbisditiocarbamato(propineb)**

#### **Límite de determinación**

- Dimetilditiocarbamatos 0,005 mg/kg,
- Etilenbisditiocarbamatos 0,01 mg/kg,
- Propilenbisditiocarbamato 0,02 mg/kg.



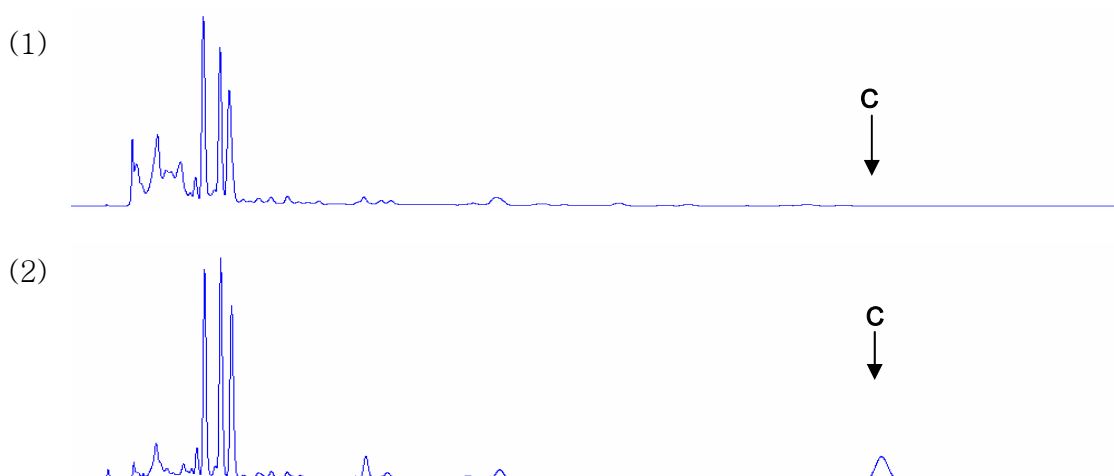
**Fig. 2** Cromatograma típico de residuos de ditiocarbamato

(1) Muestra blanco

(2) Muestra de cebolla espetada con nabam y propineb

**B:** Etilenbis(ditiocarbamato) (maneb, mancozeb, metiram, nabam y zineb)

**C:** Propilenbisditiocarbamato(propineb)

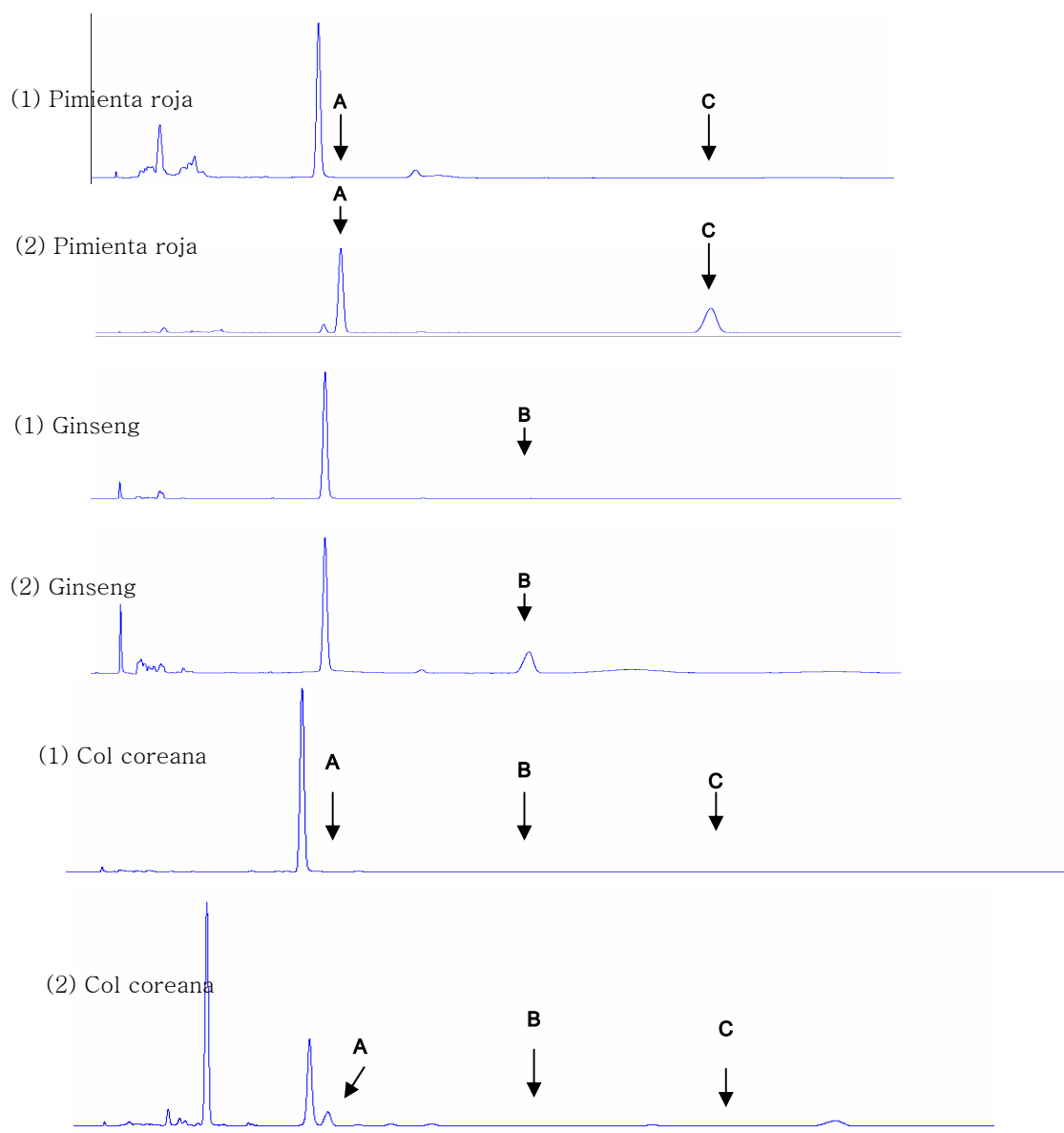


**Fig. 3** Cromatograma típico de residuos de ditiocarbamato

(1) Muestra blanco

(2) Muestra de “Chinese matrimony vine” (*Lycium chinense*) espetada con nabam y propineb

**C:** Propilenbisditiocarbamato(propineb)



**Fig. 4 Cromatograma típico de residuos de ditiocarbamato**

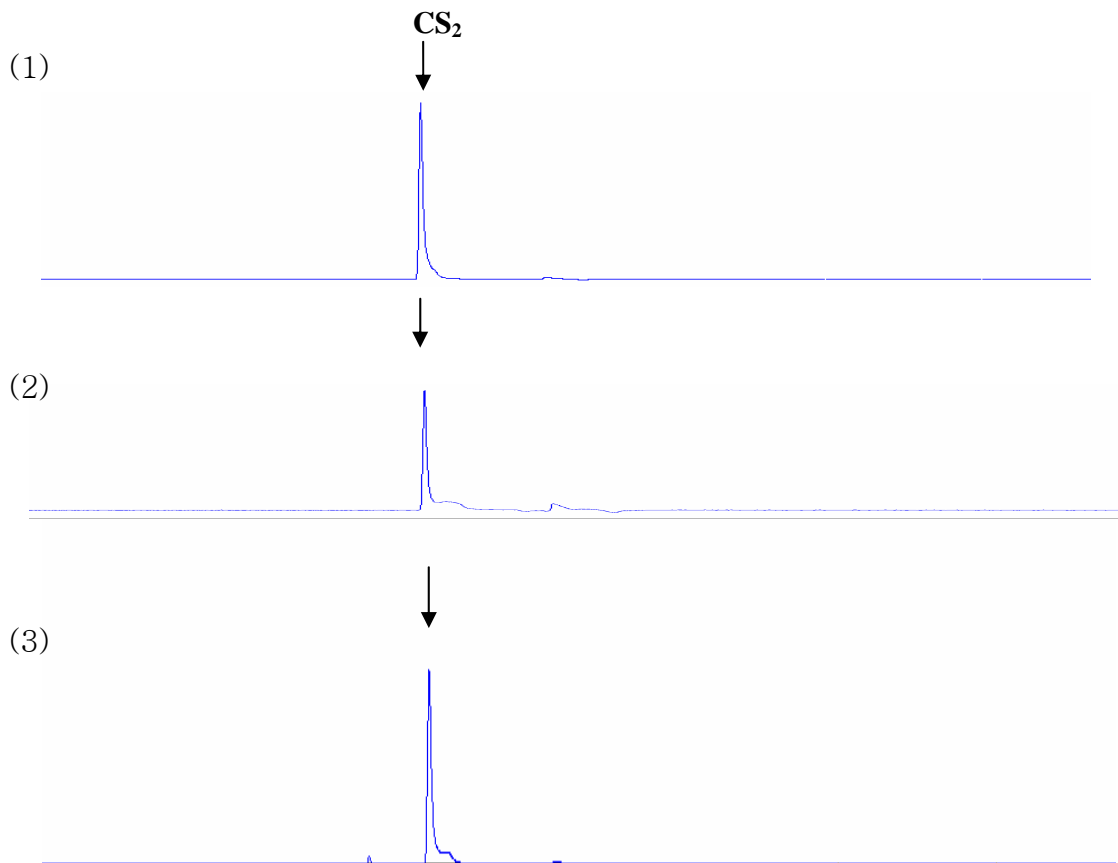
**(1) Muestra blanco**

**(2) Muestra espetada con thiram, nabam y propineb**

**A: Dimetilditiocarbamato (ferbam, thiram y ziram)**

**B: Etilenbis(ditiocarbamato) (maneb, mancozeb, metiram, nabam y zineb)**

**C: Propilenbisditiocarbamato(propineb)**

**Método GC**

**Fig. 5** Cromatograma típico de residuos de ditiocarbamato utilizando el método  $\text{CS}_2$

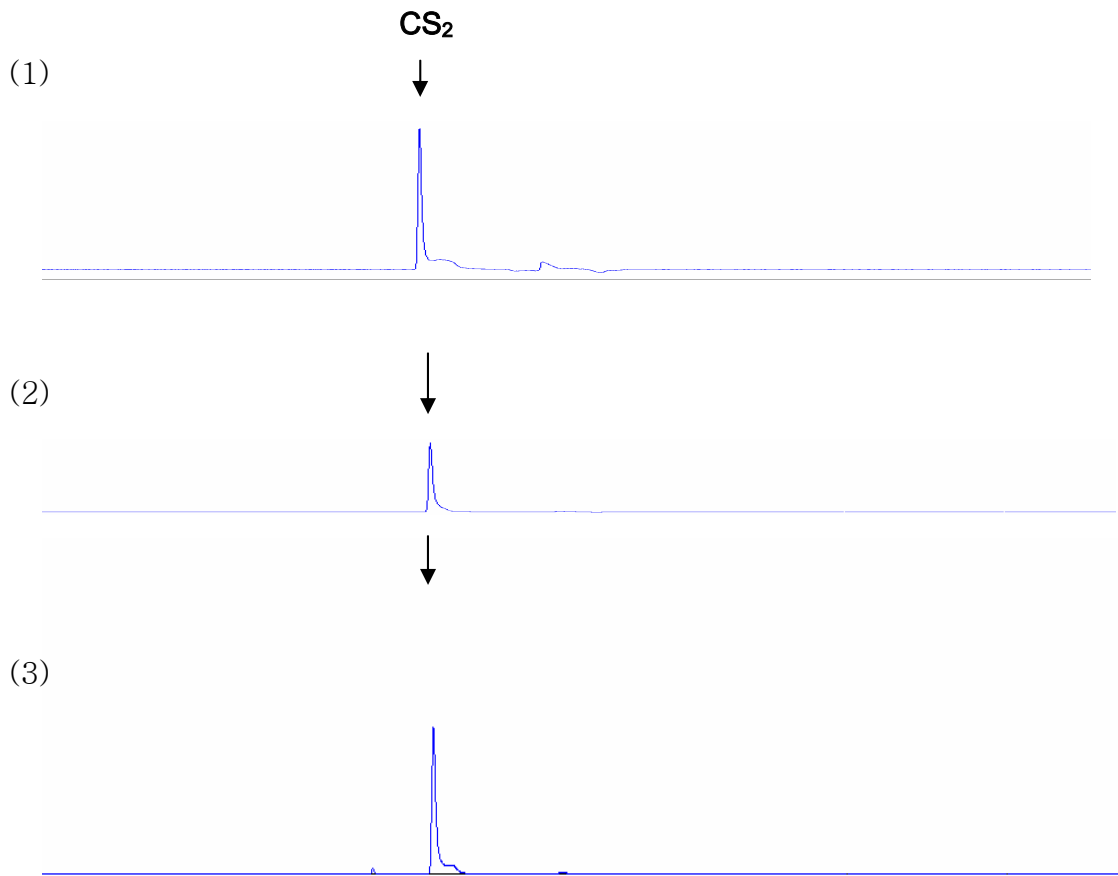
(1) Estándar de nabam

(2) Muestra blanco de col

(3) Muestra de col espetada con nabam

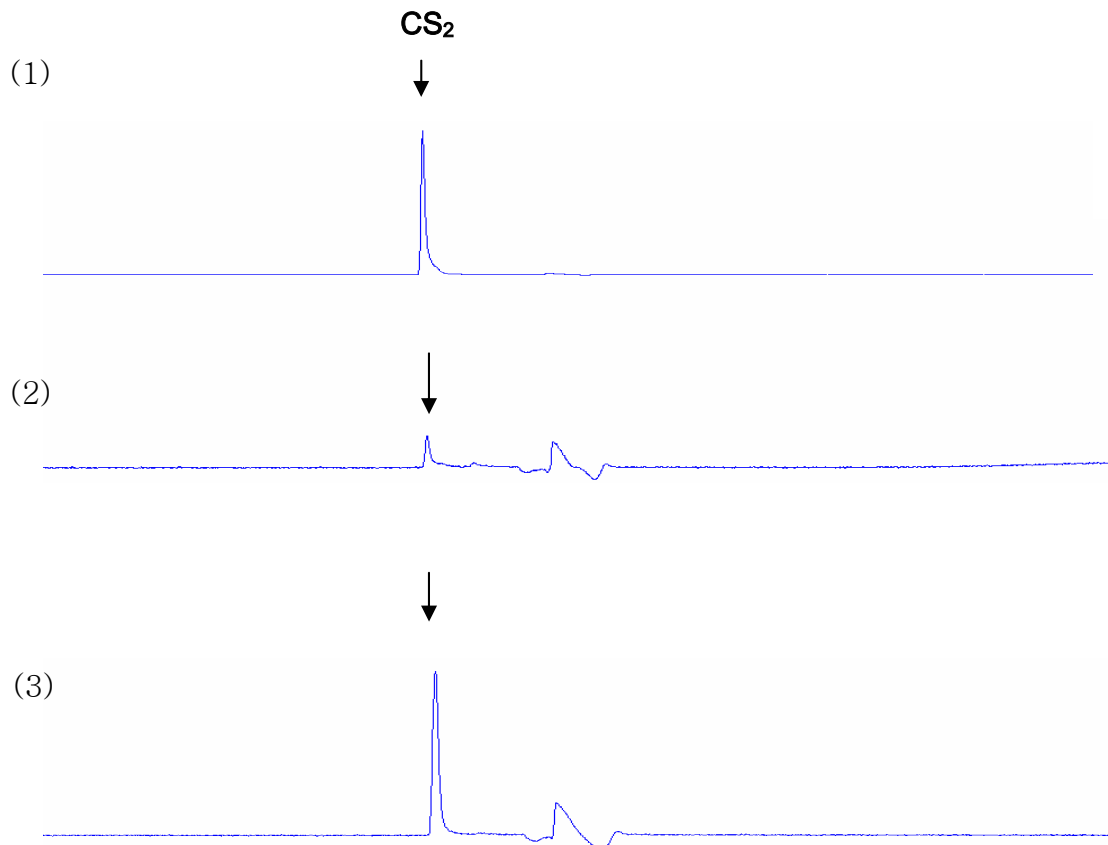
**Límite de determinación (LOD):** 0,005mg/kg





**Fig. 6** Cromatograma típico de residuos de ditiocarbamato utilizando el método CS<sub>2</sub>

- (1) Estándar de nabam
- (2) Muestra blanco de col coreana
- (3) Muestra de col coreana espetada con nabam



**Fig. 7 Cromatograma típico de residuos de ditiocarbamato utilizando el método CS<sub>2</sub>**

- (1) Estándar de nabam**
- (2) Muestra blanco de pimienta roja**
- (3) Muestra de pimienta roja espetada con nabam**

**Cuadro 1. Comparación de resultados**

	Método HPLC			Método GC (CS <sub>2</sub> )
	A	B	C	nabam
Cebolla	-	81,2±3,2	74,4±1,2	-
Pimienta roja (desechada)	89,0±2,5	-	80,7±0,8	106,2±15,3
Col	-	81,2±1,8	-	122,2±16,9
Col coreana	-	85,9±2,6	-	112,5±17,1
Uva	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
<i>Chinese matrimony vine</i> ( <i>Lycium chinense</i> )	-	-	76,9±1,8	90,6±14,2

A: Dimetilditiocarbamato

B: Etilenbis(ditiocarbamato)

C: Propilenbis(ditiocarbamato)

**Cuadro 2. La condición del método CS2**

<b>Instrumento</b>	<b>HP-6890 Serie</b>
<b>Detector</b>	<b>Detector fotométrico de llama (FPD)</b>
<b>Columna</b>	<b>Columna capilar DB-WAXETR, 0,53mm i.d. X 30m, 1.00 <math>\mu</math>m de espesor de película</b>
<b>Temperatura</b>	<b>Horno de columna : 80 (3min) Detector : 250 , Inyector : 250</b>
<b>Velocidad del flujo</b>	<b>Portador N<sub>2</sub> 0,4mL/min Gases de fuel H<sub>2</sub> 80mL/min Aire 110mL/min</b>
	<b>Composición 45mL/min</b>
<b>Volumen de inyección</b>	<b>1 <math>\mu</math>l</b>