

VALIDACIÓN DE UNA METODOLOGÍA MULTIRRESIDUO PARA LA DETERMINACIÓN DE RESIDUOS DE PLAGUICIDAS EN REPOLLO (*Brassica Oleracea var. Capitata.*) POR CROMATOGRAFÍA DE GASES

Milton Leonardo Moreno, Jairo Arturo Guerrero Dallos*

Recibido: 09/03/02 Aceptado: 18/11/02.

Palabras clave: plaguicidas, repollo, multiresiduo, validación, cromatografía de gases, limpieza.

Key words: Pesticides, cabbage, multiresidue, validation, gas chromatography, Clean up.

RESUMEN

En este estudio se diseñó y validó una metodología multiresiduo para el análisis de los plaguicidas organoclorados, organofosforados y organonitrogenados más usados en repollo en el departamento de Cundinamarca, Colombia. El proceso de extracción incluye la homogeneización de una pequeña cantidad de muestra con acetato de etilo en presencia de Na_2SO_4 y NaHCO_3 , filtración y concentración. Los pasos de limpieza implican GPC y cromatografía en minicolumna sobre sílica gel. La determinación analítica se realiza por cromatografía de gases con inyección *splitless* pulsada, columna capilar HP-5 y un sistema de detección en paralelo con detectores de micro captura electrónica (μ -ECD) y nitrógeno-fósforo

(NPD). La metodología es específica, selectiva, precisa y robusta. Los porcentajes de recuperación de la mayoría de los compuestos estuvieron entre 70-120%, al fortificar con niveles de concentración entre 0,05-10,73 mg/kg. Los límites de detección fueron siempre inferiores a 0,10 mg/kg para la mayoría de los compuestos. Con respecto a la distribución del analito en la muestra, se demostró su homogeneidad. La evaluación de la residualidad de plaguicidas se realizó en el municipio de Madrid, el mayor productor de repollo en Cundinamarca, Colombia, donde no se encontraron residuos de los analitos evaluados en este estudio.

ABSTRACT

This study describes the validation of a multiresidue method for the determination of most used organochlorine, organophosphorus and organonitrogen pesticides in cabbage in the department of Cundinamarca, Colombia. The extraction process includes blending of small sample quantity with ethyl acetate in presence of Na_2SO_4

* Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia. A. A. 14490, Bogotá, D.C., Colombia. jairo709@ciencias.unal.edu.co

and NaHCO_3 , filtration and concentration. The clean up steps include GPC and mini-column chromatography using sílica gel. Final determination was carried out by gas chromatography with: pulsed splitless injection, HP-5 capillary column, and a parallel detection system with micro electron capture detection (μ -ECD) and nitrogen-phosphorus detection (NPD). The methodology is specific, selective, accurate and robust. Recovery values of majority of pesticides were in the range 70-120% at spiking levels ranging 0.05-10.73 mg/kg. Limits of detection were less than 0.10 mg/kg for most of the studied compounds. The distribution of the analyte in the laboratory sample was evaluated and it was found its homogeneity. The evaluation of pesticide residues was made in a specific area of Cundinamarca, Colombia, Madrid. No residues of the studied analytes was founded.

INTRODUCCIÓN

La población humana está creciendo a un ritmo vertiginoso; en las últimas décadas el número de habitantes por kilómetro cuadrado se ha triplicado, y esta tasa de variación tiende a incrementarse. La población emergente debe satisfacer sus necesidades incluida la más básica de ellas, el alimento. Bajo estas condiciones y teniendo en cuenta que, a diferencia del número poblacional, el área de tierra cultivable no aumenta, se debe optimizar la productividad del suelo fértil actual, sin causar un impacto en detrimento del medio ambiente y de todos sus componentes.

Existen varias estrategias para aumentar la productividad del suelo, entre las cuales se cuenta el uso de productos de

protección de cultivos, grupo dentro del cual están los plaguicidas.

La mala utilización de los plaguicidas –uso excesivo, empleo en cultivos para los que no han sido formulados, aplicación en épocas no aptas y no cumplimiento del periodo de carencia– hace de estas sustancias productos de alto riesgo potencial de contaminación de alimentos y, por ende, para la salud humana ya que se trata de productos generalmente tóxicos, que a menudo poseen alta residualidad, y que en algunos casos presentan efectos teratogénicos y carcinogénicos.

Actualmente, el análisis de residuos de plaguicidas se hace por medio de las modernas técnicas instrumentales en cromatografía de gases y cromatografía líquida de alta eficiencia. Estas dos técnicas, acopladas a detectores altamente selectivos, están dominando el análisis de residuos de plaguicidas en matrices de origen vegetal. Hoy en día, las metodologías analíticas para determinar residuos de plaguicidas deben ser de carácter multiresidual, deben tener altas recuperaciones, bajos límites de detección y cuantificación, buena reproducibilidad y elevada robustez (1).

Los métodos analíticos para la determinación de residuos de plaguicidas en una matriz compleja como frutas, hortalizas, piensos o alimentos, se caracterizan porque antes de la determinación cromatográfica se requiere de la extracción de los residuos de la matriz y de un subsiguiente procedimiento de limpieza. Los pasos individuales en el procedimiento analítico se escogen de acuerdo con la estructura química del compuesto analizado y la naturaleza de la matriz (2). Los méto-

dos de extracción más usados en los últimos años son: extracción con solventes, dispersión de matriz en fase sólida (3,4) y extracción con fluidos supercríticos (5). En los pasos de limpieza se han utilizado técnicas como la extracción en fase sólida con fluorisil (6), silica gel (4) y C18 (7), la cromatografía de permeación en gel GPC (5,8,9) y la extracción con fluidos supercríticos (5).

El repollo es una de las hortalizas de mayor consumo en nuestro país, dado su valor nutritivo en minerales y vitaminas, y por ser un producto natural; su cultivo requiere uso moderado de plaguicidas, lo cual lo hizo el candidato ideal de este estudio ya que es un producto de riesgo potencial de uso indiscriminado de estos compuestos y, además, porque el área cultivada es grande dadas sus características de altitud y temperatura.

Este estudio se propuso desarrollar y validar un método multiresiduo eficaz, sencillo, sensible y apropiado para la evaluación de residualidad de los plaguicidas empleados en repollo.

MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales de referencia, reactivos y soluciones. Los materiales de referencia de plaguicidas con porcentajes de pureza entre 98-100% se obtuvieron del doctor Ehrenstorfer (Augsburg, Alemania). El acetato de etilo, ciclohexano grado residuos de plaguicidas, bicarbonato de sodio, silica gel (60-200 mesh) grado analítico y sulfato de sodio anhidro grado residuos se obtuvieron de J. T. Beaker y Mallinckrodt. Se prepararon soluciones madre de los materiales de referencia en concentración cercana a 1000 mg/mL en

acetato de etilo, las cuales se almacenaron en congelador a -20°C . Las mezclas de los plaguicidas se prepararon en concentraciones entre 0,20-30,00 $\mu\text{g/mL}$.

Muestras blanco. Para la obtención de repollo blanco, libre de plaguicidas, se hizo un cultivo en un invernadero dentro de los predios de la Universidad Nacional de Colombia, asegurando que no existiera contacto entre las plantas y sustancias químicas que posteriormente interfirieran con el análisis. En el cultivo se empleó suelo de la región de San Jorge, el cual nunca se trató agrícolamente, lo que garantiza la ausencia de plaguicidas y otras sustancias químicas como fertilizantes, abonos, etc.

Instrumentación. Cromatógrafo de gases Hewlett-Packard 6890 Plus (Palo Alto, CA, USA) con control electrónico de presión, equipado con un detector de micro-captura electrónica $\mu\text{-ECD}$ ^{63}Ni , y un detector de nitrógeno-fósforo NPD, acoplados en paralelo mediante un divisor de flujo (Y) de borosilicato al final de la columna capilar HP-5 (30 m x 0,35 mm d.i., df 0,25 μm). Las condiciones cromatográficas utilizadas en el análisis de los plaguicidas fueron las siguientes: volumen de inyección 2 μL ; inyección en modo *splitless* pulsado con presión de pulso de 60 psi durante 0,4 min; tiempo de purga de 0,8 min y temperatura del inyector de 250°C . El gas de transporte fue nitrógeno, utilizando modo de presión constante a 5 psi. La temperatura del detector $\mu\text{-ECD}$ fue 300°C con flujo de nitrógeno de 30 mL/min como gas auxiliar. El detector NPD se trabajó a 300°C con flujos de gas auxiliar de 5 mL/min, de H_2 de 4 mL/min y de aire de 60 mL/min. El

programa de temperatura utilizado se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Programa de temperatura utilizado

Rampa	Variación (°C/min)	Desde (°C)	Hasta (°C)	Constante (min)
Temp. inicial			40	1
Rampa 1	4	40	100	1
Rampa 2	2	100	120	0
Rampa 3	25	120	170	0
Rampa 4	3	170	260	0
Rampa 5	30	260	290	4

Todas las muestras se inyectaron en acetato de etilo. En el proceso de extracción y limpieza se utilizaron un homogeneizador Stephan Blender 2010, un homogeneizador de alta velocidad Ultraturrax T25 (IKA) y un equipo de GPC KL-SX-3 de Redemend Bt, este último empacado con un polímero de estireno-divinilbenceno a 3% de entrecruzamiento. Las condiciones de este equipo fueron: solvente de elución acetato de etilo-ciclohexano(1:1), flujo de elución 1 mL/min.

Procedimiento de extracción y limpieza. Teniendo en cuenta las características de la matriz y de los analitos a determinar, se desarrolló una metodología con base en trabajos realizados previamente (4,7,10).

Se buscó eliminar pasos como la partición líquido-líquido, muy usados actualmente por los organismos de control en el análisis de residuos de plaguicidas en material vegetal (2,10). La extracción con acetato de etilo es la más indicada, ya que

por no ser completamente miscible con el agua no requiere de una partición adicional. Además, el acetato de etilo posee baja toxicidad, su polaridad es suficiente para extraer una amplia gama de compuestos y su miscibilidad con el agua es apropiada para permitir una buena penetración en las células vegetales.

La limpieza por GPC es la más indicada por la gran cantidad de interferentes de alto peso molecular que contiene la matriz de estudio (clorofilas, pigmentos, ceras, proteínas, etc.), por ser de amplio espectro y no producir pérdidas significativas de los analitos. La técnica emplea una fase móvil compuesta por acetato de etilo y ciclohexano, solventes que son de baja toxicidad.

Con el objetivo de mejorar la limpieza se realizó un procedimiento adicional mediante una minicolumna empacada con un gramo de silicagel y de la cual se eluyeron los plaguicidas con acetato de etilo. El procedimiento seguido se muestra en la figura 1.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Validación de la metodología. Una vez se determinaron las condiciones cromatográficas, los procedimientos de extracción y la limpieza adecuados, se validó la metodología bajo los siguientes parámetros: especificidad y selectividad,

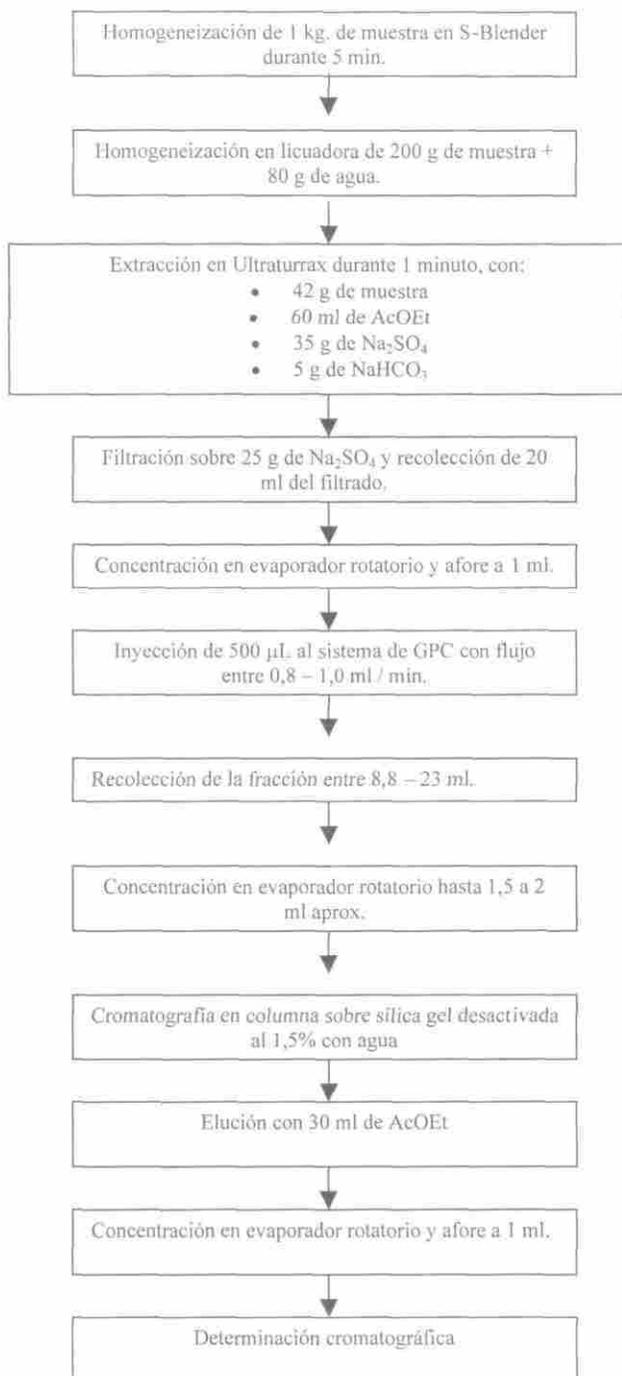


Figura 1. Procedimiento de extracción y limpieza de muestras.

Tabla 2. Tiempos de retención y tiempos de retención relativos de los analitos en extracto de matriz.

Compuesto	μ -ECD		NPD	
	t _r (min)	t _r relativo	t _r (min)	t _r relativo
Matriz* I	8,660	0,201	**	**
Matriz* II	9,126	0,212	**	**
Matriz* III	9,726	0,226	**	**
Matriz* IV	14,630	0,400	**	**
Matriz* V	25,270	0,587	25,278	0,587
Matriz* VI	25,390	0,590	25,392	0,590
Metamidofós	**	**	25,496	0,592
Diclorvós	26,373	0,613	26,392	0,613
Matriz* VII	32,402	0,753	**	**
Acefato	32,432	0,754	32,436	0,754
Monocrotofós	**	**	37,671	0,875
HCB	38,533	0,895	**	**
Dimetoato	38,829	0,902	38,831	0,902
Matriz* VIII	39,003	0,906	**	**
γ -HCH	39,762	0,924	**	**
Diazinon	40,476	0,941	40,478	0,941
Clorotalonil	41,284	0,959	**	**
m-paration	43,036	1,000	43,038	1,000
Metalaxil	**	**	43,696	1,015
Malation	45,086	1,048	45,087	1,048
Clorpirifos	45,678	1,061	**	**
Captan	48,103	1,118	**	**
α -endosulfán	49,760	1,156		
Fenamifos	**	**	50,332	1,169
Profenofos	50,924	1,183	50,927	1,183
β -endosulfán	53,183	1,236	**	**
DDT	55,913	1,299	**	**
Pirazofos	62,129	1,444	62,128	1,444

* Matriz I, II... Son compuestos coextractantes. ** O cuantificable por este detector.

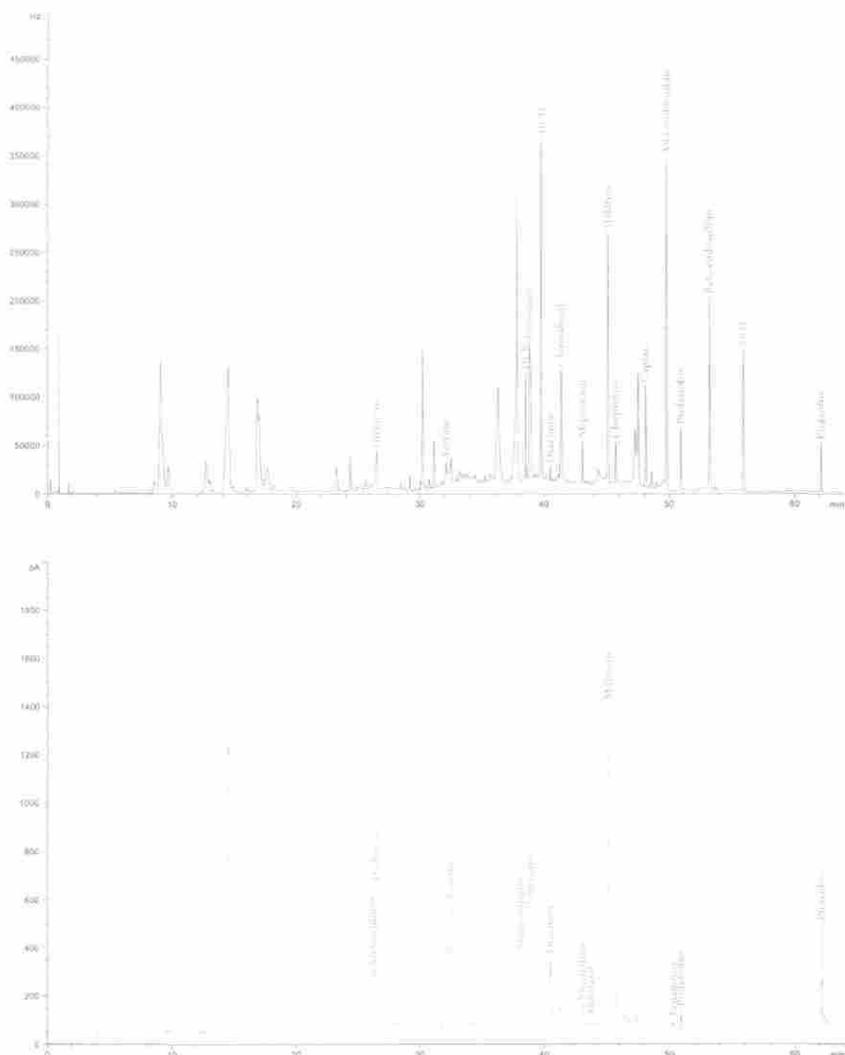


Figura 2. Cromatograma de mezcla de plaguicidas en extracto de matriz fortificado al segundo nivel de calibración. Detector μ -ECD (superior), detector NPD (inferior).

linealidad, precisión, exactitud, límites de detección y cuantificación, y robustez (11,12,13).

Especificidad y selectividad. Se inyectaron soluciones obtenidas a partir del tratamiento del repollo exento de plaguicidas (matriz blanco); no se encontraron

señales que interfirieran en los tiempos de retención de los compuestos de interés. En la tabla 2 se observan los tiempos de retención y los tiempos de retención relativos al metil-paration para todas las señales que aparecen en el cromatograma. La figura 2 muestra el cromatograma de la mezcla de plaguicidas en extracto de ma-

Tabla 3. Concentraciones de las curvas de calibración en extracto de matriz

Compuesto	Nivel 1($\mu\text{g/mL}$) 0,25 L.A.	Nivel 2($\mu\text{g/mL}$) 0,5 L.A.	Nivel 3($\mu\text{g/mL}$) L.A.	Nivel 4($\mu\text{g/mL}$) 2 L.A.
Metamidofós	3,07	6,14	12,27	24,55
Diclorvos	2,62	5,24	10,48	20,97
Acefato	4,95	9,90	19,80	39,59
HCB	0,25	0,50	1,00	2,01
Dimetoato	2,50	4,99	9,99	19,98
g-HCH	0,76	1,51	3,03	6,05
Monocrotofós	3,05	6,09	12,19	24,38
Diazinón	0,90	1,80	3,61	7,21
Clorotalonil	0,99	1,99	3,98	7,96
m-paratión	0,50	1,00	2,00	4,00
Metalaxil	2,49	4,98	9,97	19,94
Malatión	6,71	13,41	26,83	53,65
Clorpirifos	0,25	0,50	0,99	1,99
Captan	1,24	2,48	4,96	9,93
Endosulfán	2,00	4,00	8,00	16,00
Fenamifos	0,25	0,50	1,00	2,00
Profenofos	0,47	0,93	1,87	3,73
DDT	0,63	1,25	2,50	5,00
Pirazofos	2,48	4,96	9,92	19,84

triz al segundo nivel de calibración por $\mu\text{-ECD}$ y NPD.

Linealidad. Mediante la adición de la mezcla de plaguicidas al extracto de matriz blanco después de haberlo limpiado por GPC y sílica gel, se construyeron curvas de calibración por triplicado con cuatro niveles en el rango de concentración de 0,25 $\mu\text{g/mL}$ -53,65 $\mu\text{g/mL}$. Se evaluó estadísticamente la pendiente y el intercepto mediante el estadístico de *t-student* y la regresión y desvío de la linealidad mediante un análisis de varianza Anova con estadístico de *F de Fisher*.

En la tabla 3 se presentan las concentraciones de las curvas de calibración en extracto de matriz, y en la figura 3 se muestra la curva de calibración del profenofos por NPD en extracto de matriz con sus límites de confianza.

Las curvas de calibración en extracto de matriz presentaron un comportamiento lineal en el rango de concentración en el que fueron evaluadas. Todas las ecuaciones de las rectas se modelaron por el método de mínimos cuadrados. Se encontró que para todos los plaguicidas las curvas de calibración en extracto de matriz fortificados presentan regresión significativa; todas, a excepción de clorpirifos y

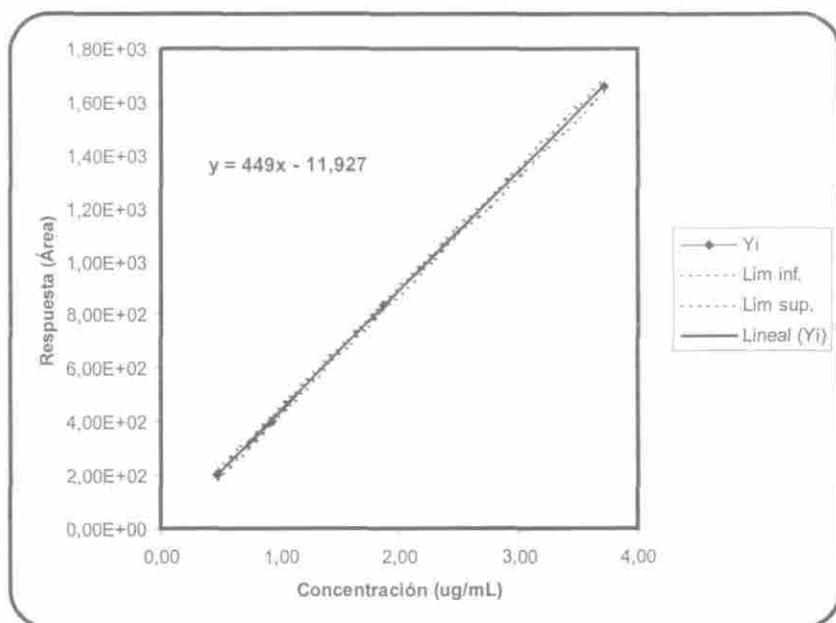


Figura 3. Curva de calibración en extracto de matriz para profenofós por NPD.

α -endosulfan por μ -ECD, no presentan desvío de la linealidad, las pendientes correspondientes fueron siempre estadísticamente diferentes de cero y todos los interceptos estadísticamente iguales a cero, con una confiabilidad del 95%. Sólo el metamidofós por NPD y el diclorvos por μ -ECD no presentaron un coeficiente de correlación superior a 0,990.

Precisión. Se evaluó a través de todo el rango de calibración bajo condiciones de repetibilidad y precisión intermedia con 3 réplicas. Se realizó el proceso de extracción, limpieza y determinación cromatográfica para cada concentración y cada compuesto. Esta se expresó matemáticamente como el coeficiente de variación, dando como resultados valores de 22% y 34% para repetibilidad y precisión intermedia, respectivamente, en el rango de concentraciones trabajadas (12).

A excepción de captan, clorotalonil y metamidofós, compuestos en los cuales se han reportado bajas recuperaciones e inestabilidad durante el procesamiento de la muestra, se encontraron dispersiones de los resultados relativamente altas (12).

Exactitud. Este parámetro fue evaluado como el porcentaje de recuperación a cuatro niveles de concentración y 5 réplicas. En las tablas 4 y 5 se presentan los porcentajes de recuperación para cada nivel y como promedio, y los resultados de las pruebas estadísticas aplicadas a la exactitud como son: la prueba de Cochran, por medio de la cual se evalúa si la variabilidad de los resultados se ve afectada por los niveles de concentración, y la prueba con estadístico de *t student* para evaluar si los porcentajes de recuperación difieren estadísticamente del 100% con una confiabilidad del 95%.

Tabla 4. Porcentajes de recuperación (μ -ECD)

Compuesto	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4	Promedio	Cochran	Dif. del 100%
Diclorvós	66,69	56,76	58,94	61,88	**	Influencia*	Difiere
HCB	88,20	101,21	96,79	87,45	**	Influencia*	Difiere
γ -HCH	118,24	128,34	123,34	113,50	123,74	No influencia	Difiere
Diazinon	126,40	105,66	101,11	93,08	106,56	No influencia	No difiere
Clorotalonil	152,36	102,34	103,44	116,12	109,61	No influencia	No difiere
m-paration	118,36	127,04	121,55	114,05	121,56	No influencia	Difiere
Malatión	111,99	107,79	101,88	103,71	103,21	No influencia	No difiere
Clorpirifos	106,84	115,83	114,92	108,19	112,04	No influencia	Difiere
Captan	170,81	146,35	148,96	151,60	156,63	No influencia	Difiere
α -endosulfán	87,39	120,66	113,07	100,86	105,50	No influencia	Difiere
Profenofos	92,82	106,45	104,68	100,08	101,01	No influencia	No difiere
β -endosulfán	98,69	106,17	106,82	95,66	101,32	No influencia	No difiere
DDT	110,46	114,86	112,52	108,56	113,43	No influencia	Difiere.
Pirazofos	85,49	104,13	104,99	98,37	98,98	No influencia	No difiere
Endosulfanes	92,03	114,74	110,52	98,75	104,80	No influencia	Difiere

* Existe variación de acuerdo con el nivel de concentración. ** No satisface la prueba de Cochran.

Tabla 5. Porcentajes de recuperación (NPD)

Compuesto	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4	Promedio	Cochran	Dif. del 100%
Metamidofós	47,70	91,16	71,01	55,58	67,36	No influencia	No difiere
Diclorvós	59,26	81,13	80,85	78,12	61,81	No influencia	Difiere
Acefato	24,47	32,07	35,39	29,49	28,72	No influencia	Difiere
Monocrotofós	58,80	86,59	97,76	87,53	74,90	No influencia	Difiere
Dimetotato	79,76	105,55	124,13	117,78	**	Influencia*	No difiere
Diazinon	73,03	110,38	128,50	132,04	99,76	No influencia	No difiere
m-paration	144,80	111,13	125,95	124,28	124,19	No influencia	Difiere
Metalaxil	109,22	92,06	116,04	111,69	102,98	No influencia	No difiere
Malatión	100,86	116,04	121,84	111,69	104,75	No influencia	No difiere
Fenamifos	120,17	131,93	127,36	117,07	118,73	No influencia	Difiere
Profenofos	96,42	130,72	139,88	139,61	116,00	No influencia	Difiere
Pirazofos	117,58	124,00	124,04	117,51	120,78	No influencia	Difiere

* Existe variación de acuerdo con el nivel de concentración. ** No satisface la prueba de Cochran.

Tabla 6. Límites críticos de la metodología propuesta

Compuesto	μ-ECD				LMR mg/kg
	CMD		CMC		
	μg/mL	mg/kg	μg/mL	mg/kg	
Diclorvós	2,62	0,52	2,62	0,52	
HCB	0,13	0,03	0,25	0,05	
γ-HCH	0,47	0,09	0,76	0,15	0,50
Diazinon	0,51	0,10	0,90	0,18	
Clorotalonil	0,99	0,20	0,99	0,20	1,00
m-Paration	0,43	0,09	0,50	0,10	
Malatión	2,63	0,53	6,71	1,34	
Clorpirifos	0,17	0,03	0,25	0,05	0,05
Captan	1,24	0,25	1,24	0,25	
α-endosulfán	1,53	0,31	2,00	0,40	
Profenofos	0,30	0,06	0,47	0,09	
β-endosulfán	1,20	0,24	2,00	0,40	
DDT	0,29	0,06	0,63	0,13	
Pirazofos	2,46	0,49	2,48	0,50	
Endosulfanes	1,40	0,28	2,00	0,40	2,00
NPD					
Metamidofós	3,07	0,61	3,07	0,61	
Diclorvos	1,53	0,31	2,62	0,52	
Accefato	4,64	0,93	4,95	0,99	
Monocrotofós	1,27	0,25	3,05	0,61	0,20
Dimetoato	1,72	0,34	2,50	0,50	
Diazinon	0,49	0,10	0,90	0,18	0,70
m-paration	0,18	0,04	0,50	0,10	0,20
Metalaxil	1,55	0,31	2,49	0,50	0,50
Malatión	4,49	0,90	6,71	1,34	8,00
Fenamifos	0,12	0,02	0,25	0,05	0,05
Profenofos	0,04	0,01	0,12	0,02	
Pirazofos	1,66	0,33	2,48	0,50	

LMR: límite máximo de residuos reportados en repollo.

CMD: cantidad mínima detectable.

CMC: cantidad mínima cuantificable.

Los compuestos detectados por μ -ECD presentan porcentaje de recuperación promedio entre 100-124% a excepción de captan, compuesto en el que se han reportado problemas en la preparación de la muestra (12). Para la mayoría de los compuestos no existe influencia de la concentración en el porcentaje de recuperación, y en 9 de los 15 compuestos determinados por este detector existe diferencia significativa del 100%.

Los compuestos detectados por NPD presentan porcentaje de recuperación promedio entre 62-124%. Las bajas recuperaciones del metamidofos y el acefato han sido ampliamente reportadas (5). El dimetoato presenta influencia de la concentración en el porcentaje de recuperación, y 7 de los 12 compuestos determinados por este detector difieren estadísticamente del 100%.

Cantidad mínima detectable y cantidad mínima cuantificable. Se calcularon a partir de las definiciones dadas por la IUPAC (14). La tabla 6 muestra la cantidad mínima detectable CMD y la cantidad mínima cuantificable CMC en $\mu\text{g/mL}$ y su equivalente en mg/kg de matriz. En los casos en los cuales el primer punto de la curva de calibración era superado por

la cantidad mínima cuantificable, se tomó dicho punto como CMC. De acuerdo con estos resultados se puede decir que la metodología es bastante sensible ya que permite detectar concentraciones más bajas que el límite máximo de residuos LMR para aquellos plaguicidas reportados por el *Codex Alimentarius* en repollo (15), a excepción de monocrotofos.

Robustez. Siguiendo el modelo propuesto por Youden y Steiner, se seleccionaron 7 factores determinantes dentro del método y se hicieron pequeñas variaciones a los valores normales de estos factores, algunas veces simulando cambios por deficiencia y otras por suficiencia (ver tabla 7). Se evaluaron los factores que se pensó podrían ser críticos en el desarrollo del método encontrando que deben controlarse muy bien los siguientes factores durante la ejecución de la metodología: volumen del solvente de extracción en 60 mL, fracción recogida del GPC entre 8,8 y 23 mL, y la temperatura del evaporador rotatorio en 40°C.

Además de los parámetros de validación se evaluó el proceso de homogeneización fortificando 1 kg de fresa y tomando de allí 5 réplicas. Se encontraron valores de coeficiente de variación entre

Tabla 7. Factores evaluados en el ensayo de robustez

Factor	Valor normal	Valor alternativo
Volumen AcOEt en extracción	60 mL (A)	62 mL (a)
Tiempo de extracción	1 min (B)	2 min (b)
Temperatura del evaporador rotatorio	40°C (C)	50°C (c)
Volumen de alícuota recogida	20 mL (D)	18 mL (d)
Fracción recogida del GPC	8,8-23 (E)	9,2-23 (e)
Temperatura del inyector	250°C (F)	270°C (f)
Vol. de elución en limpieza con sílica	30 mL (G)	25 mL (g)

4,3-6,5% indicando la distribución homogénea de los analitos.

Análisis de muestras. Siguiendo un diseño de muestreo aleatorio estratificado, se analizaron muestras de repollo tomadas en el municipio de Madrid, el municipio de mayor producción de repollo en el departamento de Cundinamarca, Colombia.

Se evaluó la residualidad de los plaguicidas en estudio en cinco fincas del municipio, y en las muestras analizadas no se encontraron residuos, lo cual indica patrones de uso apropiados en su aplicación y en el cumplimiento de las recomendaciones en el producto formulado. Estos resultados indican que el producto evaluado en el municipio de Madrid es apropiado para el consumo humano, y que además es apto para la comercialización interna o para la exportación, con respecto a los compuestos analizados en este estudio.

AGRADECIMIENTOS

Expresamos nuestros agradecimientos al Departamento de Química de la Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá, y al organismo Internacional de Energía Atómica IAEA, Viena, Austria, por la colaboración y financiación suministrada para la realización de este proyecto.

BIBLIOGRAFÍA

1. Tekel, J.; Hatrik, S. (1996). Pesticide residue analysis in plant material by chromatographic methods: cleanup and selective detectors. *J. Chromatogr. A* **754** 397.
2. Sawyer, L.D. (1990). Pesticide and industrial chemical residues. En: *Official Methods of Analysis*, AOAC, agricultural chemicals, contaminants and drugs. Association of Official Analytical Chemists: Arlington, VA, USA. pp. 274-290.
3. Torres, C.; Pico, Y.; Mañes, J. (1995). Análisis of pesticide residues in fruit and vegetables by matriz solid phase dispersión (MSPD) and different gas chromatography element-selective detectors. *Chromatographia*. **41** (11/12) 685.
4. Kadenczki, L. y otros (1992). Column extraction of residues of several pesticides from fruits and vegetables: a simple multiresidue analysis method. *J. AOAC Int.* **75** (1) 53.
5. Lehotay, S.; Eller, K. (1995). Development of a method of analysis for 46 pesticides in fruits and vegetables by supercritical fluid extraction and gas chromatography/ion trap spectrometry. *J. AOAC Int.* **78** (3) 821.
6. Nakamura, Y. y otros (1994). Multi-residue análisis of 48 pesticides in agricultural products by capillary gas chromatography. *J. Agric. Food Chem.* **42** 2508.
7. Torres, C.M. y otros (1996). Determination of pesticide residues in fruits and vegetables. *J. Chromatogr. A.* **754** 301.
8. Gelsomino, A. y otros (1997). Multi-residue analysis of pesticides in fruits and vegetables by gas chromatography with electron-capture and

- mass spectrometric detection. *J. Chromatogr. A* **782** 105.
9. Mark Lee, S.; Papathakis, M.; Feng, H.; Hunter, G.; Carr, J. (1991). Multipesticide residue method for fruits and vegetables: California. Department of Food and Agriculture. *Fresenius J. Anal. Chem.* **339** 376.
 10. Specht, W.; Tilkes, M. (1985). Gas-Chromatographische bestimmung von rucstanden an pflanzenbehandlungsmitteln nach clean-up uber gel-chromatographie und mini-kieselgel-saulen-chromatographie. *Fresenius Anal. Chem.* **332** 443.
 11. Quattrocchi, O.; Abelaira de Andrizi, S.; Laba, R. (1992). Introducción a la HPLC: Aplicación Práctica. Editorial Artes Gráficas Farro: Argentina. pp. 154-173, 301-328.
 12. Ambrus, A.; Fajgelj, A. (2000). Guidelines for single-laboratory validation of analytical methods for trace-level concentrations of organic chemicals. En: Principles and practices of method validation. Royal Society of Chemistry: UK.
 13. In house method validation. (1998). COC, Codex Committee on Method of Analysis and sampling. 22 sesion. Budapest, Hungary.
 14. Long, G.; Winefordner, J. (1983). Limit of detection a closer look at the IUPAC Definition. *Anal. Chem.* **55** (7) 712 A.
 15. Codex Alimentarius (2000). FAO-OMS. **2B**.