

RESIDUOS DE NICARBACIN, DICLAZURIL Y ROBENIDINA EN HUEVOS

Eguaras, M; Gironés, G; Pérez de Ciriza, J.A; Izu, M; Pérez, E; Sáiz, I
Instituto de Salud Pública de Navarra. C/ Leyre 15, 31003 Pamplona, España. Email: isaizmar@cfnavarra.es

20-000000-20

El Nicarbacin, Diclazuril y Robenidina, fármacos de síntesis química, se añaden a los pienso para controlar o impedir el desarrollo de coccidios en el tracto digestivo de los animales. Se ha encontrado que las contaminaciones cruzadas de los pienso pueden provocar la aparición de residuos de estos compuestos en alimentos de origen animal.

Los LMR's los marca el reglamento (CE) N° 124/2009 de la Comisión que establece los contenidos máximos de coccidiostáticos e histomonostáticos presentes en los alimentos como resultado de la transferencia inevitable

de estas sustancias en los pienso a los que no están destinadas.

La técnica está acreditada por ENAC para los tres compuestos en matrices de huevo habiéndose obtenido los valores de CCa y CCb según establece la Decisión de la Comisión 2002/657. Las muestras incluidas en este estudio corresponden al control oficial de la zona norte de España.

TECNICA

ESPECTROMETRÍA DE MASAS

Se optimiza el método para conseguir la mayor sensibilidad posible, escogiendo las transiciones propias de cada compuesto y valorando la energía de colisión y el voltaje de como adecuados. (Fig. 1 y Fig. 2). Se utiliza tanto ES+ y ES- para la obtención de los iones característicos.

Compuesto	Transición	Dwell	Voltaje como	Energía Colisión	ESI
Nicarbacin	301.1-107.1	0.1	35	30	-
Nicarbacin	301.1-137.1	0.1	35	30	-
Diclaazuril	336-407	0.1	32	20	-
Diclaazuril	336-405	0.1	32	20	-
Robenidina	334-155	0.1	35	25	+
Robenidina	334-138	0.1	35	25	+

Figura 1

MÉTODO CROMATOGRÁFICO

El equipo utilizado es un cromatógrafo de líquidos de alta presión con inyector integrado Alliance HT Waters 2795, acoplado a un detector de masas de triple cuadrupolo Quattro Micro TM API (LC-MS/MS). Se utiliza una columna Waters Symmetry (2.1 mm i.d. x 150 mm) C18 con un tamaño de partícula de 5 µm. Tiempo de análisis: 32 minutos. La elución de los distintos compuestos se consigue mediante gradiente:

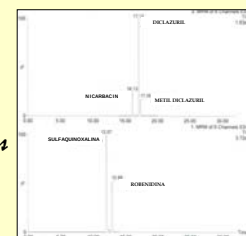
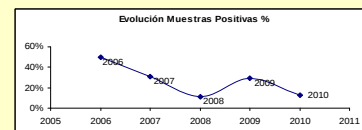
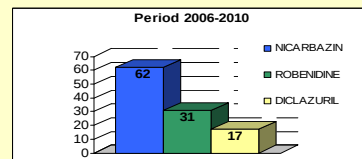
MÉTODO CROMATOGRÁFICO		
Tiempo	%A	%B
0.0	5	95
5.0	5	95
20.0	95	5
30.0	95	5
30.1	5	95
32.0	5	95

Figura 2

RESULTADOS

Se ha llevado a cabo una revisión de las muestras de huevo analizadas durante el periodo 2006-2010. El número total de muestras analizadas ha sido 462, y en 110 de ellas se ha detectado presencia de anticoccidianos. 62 muestras dieron concentración de nicarbacin, 31 robenidina y 11 diclazuril. El compuesto más frecuentemente encontrado es el Nicarbacin, oscilando las concentraciones entre 0,1 y 40 µg/Kg, como se puede observar en las gráficas adjuntas a la derecha.

A continuación se puede ver un cromatograma con los picos de los distintos compuestos.



CARACTERÍSTICAS DEL MÉTODO

La Decisión de la comisión (2002/657/CE) establece el funcionamiento de los métodos analíticos y la interpretación de los resultados.

En la tabla siguiente podemos observar los valores del Límite de decisión (CCa), CCb, LQ, LMR y rango de linealidad.

Análito (µg/Kg)	CCa	CCb	LQ	LMR	Linealidad
Sulfadoxina	0,5	0,7	1,0	---	1 - 50
Nicarbacin	109,3	122,1	20	100	20 - 200
Diclaazuril	2,3	2,7	0,4	2	0,4 - 20
Robenidina	28,4	32,1	1	25	1 - 50

CONCLUSIONES

Las muestras que han resultado positivo no significa que incumplan los límites legales, solo que se detecta una cantidad superior al LQ de la técnica. Es posible que la presencia de nicarbacin en las muestras pueda ser debida a la contaminación de los pienso en las plantas de producción. No pueden descartarse otras causas como error en las formulaciones, uso inadvertido y/o incorrecto de los productos anticoccidianos.

De acuerdo con los datos toxicológicos del nicarbacin y considerando los amplios factores de seguridad, es improbable que exista riesgo de toxicidad para los humanos como consecuencia de su ingesta repetida a través del consumo de huevos. Similares conclusiones pueden extraerse para el diclazuril. En el caso de la robenidina, a pesar de que su toxicidad aguda es el doble que la del diclazuril, las concentraciones encontradas estarían lejos de suponer riesgo para la salud de los consumidores.

Esto no significa que no haya que tomar medidas para evitar esta contaminación, empezando en las plantas de producción de pienso.

En países Europeos se ha demostrado que los cambios en los métodos de fabricación pueden tener efectos positivos.

La técnica de HPLC-MS/MS, sensible y selectiva permite la determinación simultánea de estos compuestos. Estos análisis hacen posible el control, por un lado de los periodos de supresión de dichos medicamentos antes del consumo y por otro, de la contaminación cruzada en los pienso utilizados.

Este método de confirmación ha sido validado de acuerdo a los criterios de la Decisión de la Comisión 2002/657/CE.

- Mervi Rokka; Kimmo Peltonen; Simultaneous determination of four coccidiostats in eggs and broiler meat. Validation of a fan LC-MS/MS method. Food Addit. Contam. 2008, 23, 470-478.
- Mortier L.; Huet A. C.; Charlier C.; Daeseleire E.; Delahaut P.; Van Peteghem C. Incidence of residues of nine anticoccidiols in eggs. Food Addit. Contam. 2005, 22, 1120-1125.
- Mortier L.; Daeseleire E.; Huyghebaert G.; Gijssels K.; Van Peteghem C. Detection of Residues of Coccidiostat Diclaazuril in Poultry Tissues by LC-MS/MS after Withdrawal of Medicated Feed. J. Agric. Food Chem. 2005, 53, 905-911.
- Mortier L.; Daeseleire E.; Van Peteghem C. Determination of ionophore coccidiostats narasin, monensin, lasalocid and salinomycin in eggs by LC-MS/MS. Rapid Commun. Mass Spectrom. 2005, 19, 533-539.
- Dubois M.; Pierrat G.; Delahaut P.; Efficient and sensitive detection of residues of nine coccidiostats in eggs and muscle by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. J. Chromatogr. B Anal. Technol. Biomed. Life Sci. 2004, 813, 181-189.
- Yoshikuni S.; Cannavan A.; Elliott C. T.; Lovgren T. J.; Koryak D. G.; Development and validation of a method for the confirmation of nicarbacin in chicken liver and eggs using LC-electrospray MS-MS according to the revised EU criteria for veterinary drug residue analysis. Analyst. 2001, 126, 1985-1989.