



# ANÁLISIS DE RESIDUOS DE PLAGUICIDAS EN CEREALES DE LA REGIÓN DE CABO VERDE

Ruth Rodríguez Ramos y Álvaro Santana Mayor  
Doctorado en Química e Ingeniería Química

Tutores: Bárbara Socas Rodríguez y Miguel Ángel Rodríguez Delgado  
Unidad Departamental de Química Analítica, Departamento de Química



## 1.- INTRODUCCIÓN

Los cereales y sus derivados son alimentos básicos en las dietas equilibradas debido fundamentalmente a su aporte de hidratos de carbono que constituye una importante fuente de energía, así como por su alto contenido de vitaminas, minerales y fibra. Según los datos estadísticos publicados por The World Bank [1], en el año 2016 la producción de cereales en Cabo Verde fue de 5642 toneladas demostrando un elevado consumo de cereales en el archipiélago de la Región Macaronésica. De la creciente demanda de cereales y el uso intensivo de productos fitosanitarios para prevenir, mitigar e incluso eliminar plagas en los cultivos, surge la necesidad de desarrollar métodos que permitan la evaluación y monitorización de estos compuestos siguiendo las directrices europeas de la guía SANTE/11813/2017 [2] y, así, garantizar la seguridad de su consumo.

En el presente trabajo se ha aplicado una metodología analítica basada en el método QuEChERS como etapa de preparación de muestra y un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas para la determinación de 107 residuos de plaguicidas en muestras de cereales procedentes del archipiélago de Cabo Verde, utilizando el trifenilfosfato (TPP) como estándar interno. La metodología fue validada obteniéndose recuperaciones relativas entre el 70 y 120 % y límites de cuantificación del método en el rango 0,01-0,02 mg/kg. Teniendo en cuenta una incertidumbre del 50 % para los resultados obtenidos, se encontraron tres violaciones del límite máximo de residuo (LMR) establecido por la legislación europea [3] para pirimifós-metilo en un 6,5 % de las muestras analizadas.

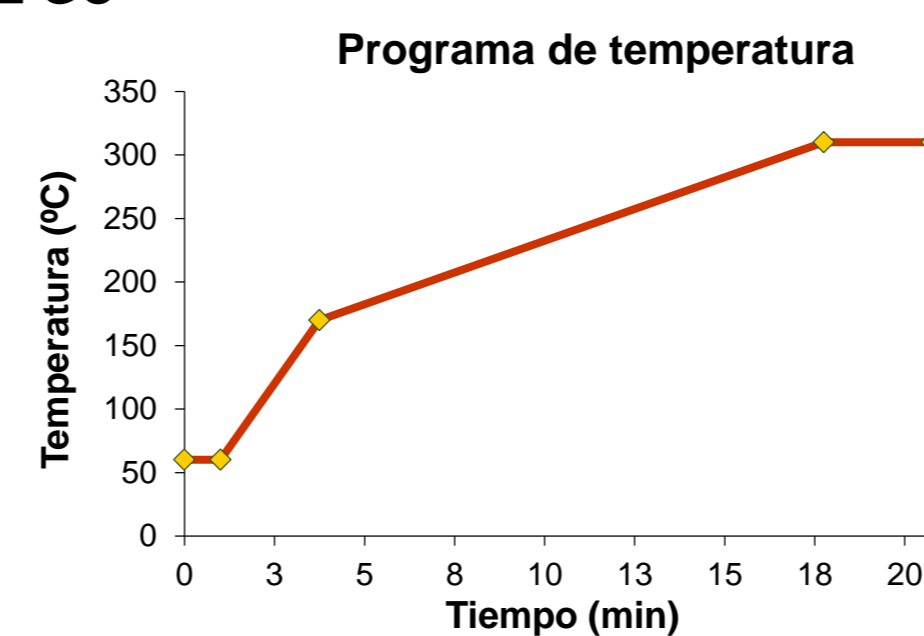
## 2.- PARTE EXPERIMENTAL

### PLAGUICIDAS SELECCIONADOS



### CONDICIONES DE GC

PROGRAMA DE TEMPERATURA			
	Temperatura (°C)	Velocidad (°C/min)	Tiempo de estabilización (min)
Inicial	60	-	1,00
Rampa 1	170	40	-
Rampa 2	310	10	3
			Tiempo de análisis (min)
			1,00
			3,75
			20,75

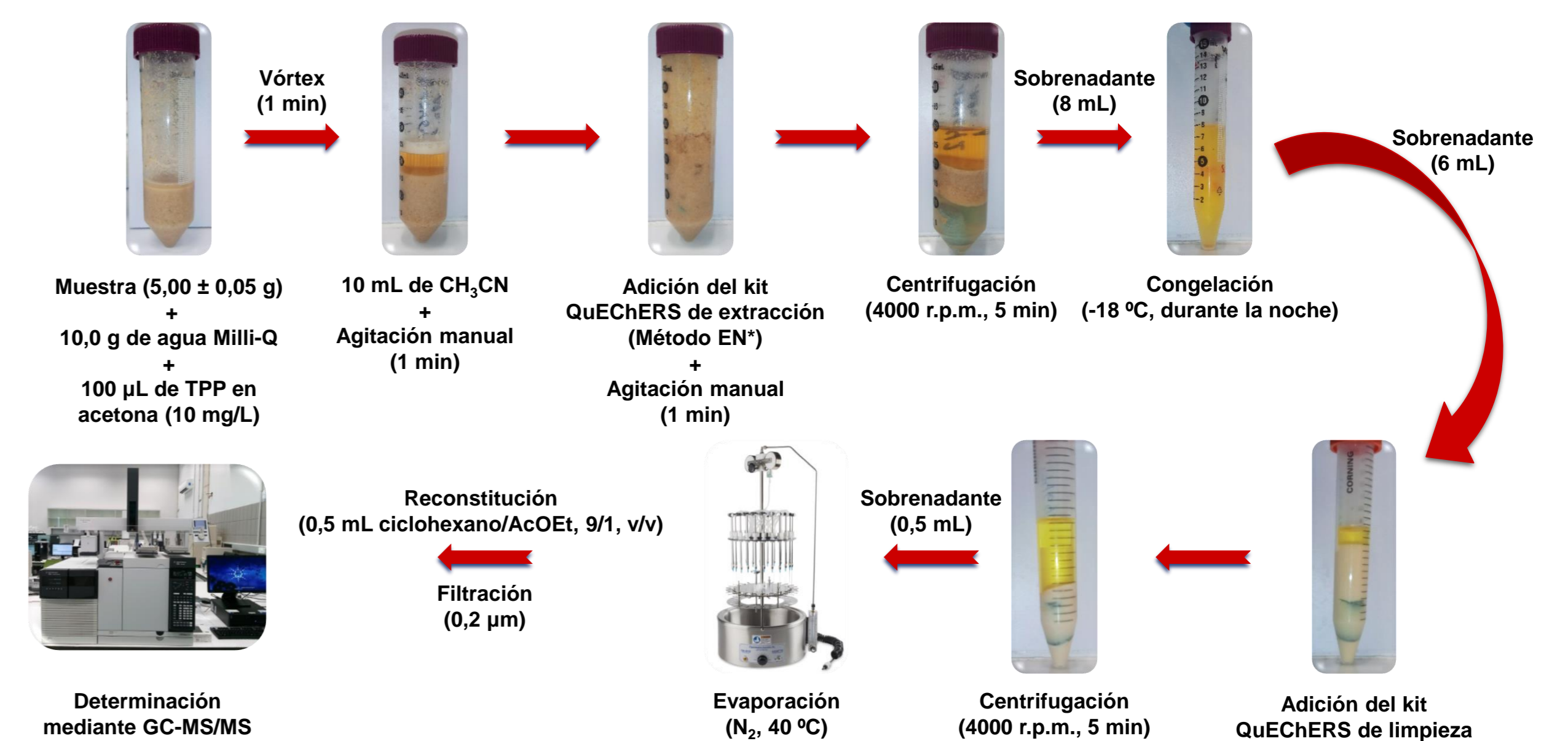


- Volumen de inyección: 2 µL.
- Modo de inyección: splitless.
- Temperatura del inyector: 280 °C.
- Columnas: dos columnas idénticas de sílice fundida, (5%-fenil)-metilpolisiloxano (HP-5ms Ultra Inert; 15 m x 0,25 mm, 0,25 µm de grosor del recubrimiento).
- Flujo del gas portador (He): 1,0 y 1,2 mL/min (sistema backflush).

### CONDICIONES DE MS

Modo de ionización: impacto electrónico (EI)	Temperatura de la línea de transferencia: 280 °C
Analizador de masas: triple cuadrupolo (QqQ)	Temperatura de la fuente de ionización: 280 °C
Energía electrónica de ionización: -70 eV	Temperaturas de los cuadrupolos: 180 °C

### PROCEDIMIENTO QuEChERS-GC-MS/MS



\*Método QuEChERS considerado por el Comité Europeo de Normalización (CEN) como método normalizado. Norma EN 15662 [4].

## 3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### CALIBRADO EN LA MATRIZ

Tabla 1.- Resultados del calibrado en la matriz de los plaguicidas cuantificados. R<sup>2</sup>: coeficiente de determinación; b: pendiente; S<sub>b</sub>: desviación estándar de la pendiente; a: ordenada; S<sub>a</sub>: desviación estándar de la ordenada.

Plaguicida	Rango lineal estudiado (µg/L)	Recta de calibrado (n = 7)		
		b ± S <sub>b</sub> · t <sub>(0,05; 5)</sub>	a ± S <sub>a</sub> · t <sub>(0,05; 5)</sub>	R <sup>2</sup>
Clorpirifós	5-200	1,19 · 10 <sup>-2</sup> ± 2,15 · 10 <sup>-4</sup>	-2,76 · 10 <sup>-2</sup> ± 2,37 · 10 <sup>-2</sup>	0,9998
Clorpirifós-metilo	5-200	1,46 · 10 <sup>-2</sup> ± 2,65 · 10 <sup>-4</sup>	-2,36 · 10 <sup>-2</sup> ± 3,02 · 10 <sup>-2</sup>	0,9998
Ciflutrina	5-200	5,86 · 10 <sup>-2</sup> ± 6,51 · 10 <sup>-4</sup>	3,95 · 10 <sup>-2</sup> ± 7,43 · 10 <sup>-2</sup>	0,9998
Cipermetrina	5-200	4,51 · 10 <sup>-2</sup> ± 7,71 · 10 <sup>-4</sup>	3,93 · 10 <sup>-2</sup> ± 7,95 · 10 <sup>-2</sup>	0,9998
Deltametrina	5-200	6,99 · 10 <sup>-3</sup> ± 1,81 · 10 <sup>-4</sup>	-1,26 · 10 <sup>-2</sup> ± 2,04 · 10 <sup>-2</sup>	0,9995
Permetrina	5-200	1,98 · 10 <sup>-2</sup> ± 3,75 · 10 <sup>-4</sup>	-1,02 · 10 <sup>-2</sup> ± 3,98 · 10 <sup>-2</sup>	0,9999
Pirimifós-metilo	5-200	1,12 · 10 <sup>-2</sup> ± 1,57 · 10 <sup>-4</sup>	-2,30 · 10 <sup>-2</sup> ± 1,79 · 10 <sup>-2</sup>	0,9999
Propiconazol	5-200	-4,85 · 10 <sup>-3</sup> ± 9,14 · 10 <sup>-5</sup>	-7,69 · 10 <sup>-3</sup> ± 9,23 · 10 <sup>-3</sup>	0,9999
Tebuconazol	5-200	-3,19 · 10 <sup>-2</sup> ± 2,95 · 10 <sup>-4</sup>	1,33 · 10 <sup>-2</sup> ± 3,06 · 10 <sup>-2</sup>	0,9996

### ESTUDIO DE RECUPERACIONES

Tabla 2.- Resultados de las recuperaciones y LOQs del método para los plaguicidas cuantificados. a) Promedio de los resultados obtenidos del estudio de recuperaciones (n = 5) para los analitos seleccionados en las muestras de cereales a dos niveles de concentración: 0,010 mg/kg y 0,100 mg/kg. b) Definido como la concentración del calibrado en la matriz más baja que proporciona una relación señal-ruido superior a 10 para la transición de cuantificación y superior a 3 para la transición de confirmación, teniendo en cuenta el factor de dilución y las recuperaciones.

Plaguicida	Recuperaciones relativas (%) <sup>a</sup>	LOQ <sub>método</sub> <sup>b</sup> (mg/kg)	Plaguicida	Recuperaciones relativas (%) <sup>a</sup>	LOQ <sub>método</sub> <sup>b</sup> (mg/kg)
Clorpirifós	94 (12)	0,011	Permetrina	74 (14)	0,014
Clorpirifós-metilo	82 (12)	0,012	Pirimifós-metilo	96 (11)	0,010
Ciflutrina	71 (14)	0,014	Propiconazol	85 (12)	0,012
Cipermetrina	69 (15)	0,014	Tebuconazol	79 (9)	0,013
Deltametrina	85 (15)	0,012			

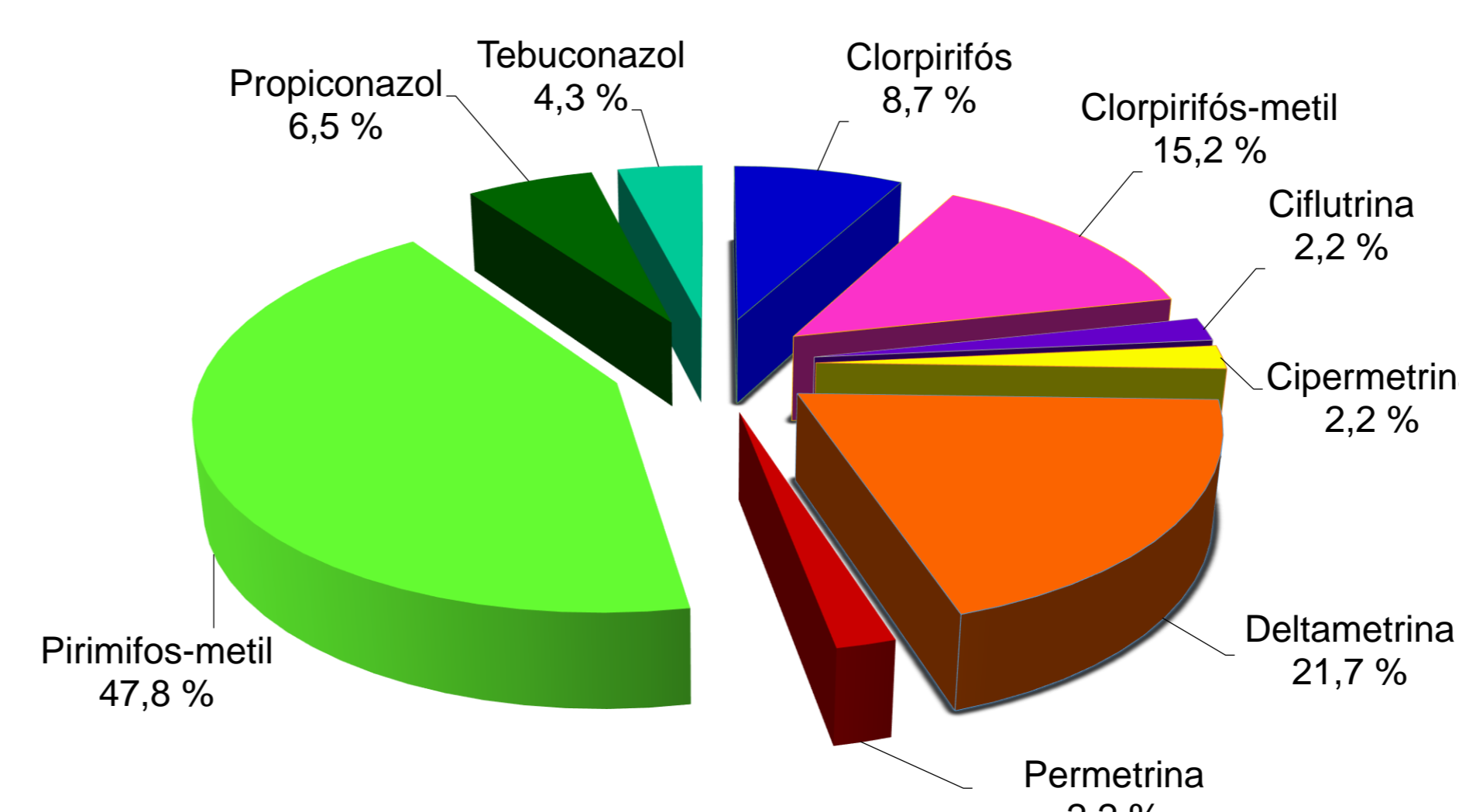
### ANÁLISIS DE MUESTRAS

Tabla 3.- Resumen de los resultados obtenidos del análisis de diferentes cereales mediante el método QuEChERS-GC-MS/MS. a) Número de muestras que contienen los analitos presentes en la tabla a concentraciones superiores a sus respectivos LOQ<sub>método</sub>.

Plaguicida	Número de muestras <sup>a</sup>	Concentraciones (mg/kg)
Clorpirifós	4	0,01-0,02
Clorpirifós-metilo	7	0,02-0,34
Ciflutrina	1	0,02
Cipermetrina	1	0,02
Deltametrina	10	0,02-0,06
Permetrina	1	0,01
Pirimifós-metilo	22	0,01-7,83
Propiconazol	3	0,01-0,02
Tebuconazol	2	0,02



### Porcentaje de muestras con analitos a concentraciones superiores al LOQ<sub>método</sub>



- Total de muestras analizadas: 46
- Muestras con plaguicidas: 41 (89,1%)
- Muestras con plaguicidas a concentraciones inferiores al LMR: 38 (92,7%)
- Muestras con plaguicidas a concentraciones superiores al LMR: 3 (7,3%)

## 4.- CONCLUSIONES

- En el presente trabajo se ha validado el método QuEChERS combinado con GC-MS/MS para la determinación de 107 plaguicidas en muestras de cereales (46 muestras).
- 41 muestras (89,1 %) presentan uno o más residuos de plaguicidas, mientras que 5 (10,9 %) no contienen ningún residuo de plaguicida.
- Clorpirifós-metilo, deltametrina y pirimifós-metilo fueron los plaguicidas que se encontraron con más frecuencia en las muestras de cereales analizadas en este estudio.
- Se han encontrado 3 muestras con violaciones del LMRs establecido para el insecticida autorizado pirimifós-metilo (0,5 mg/kg).

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado con un 85 % del Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER), articulado a través Programa de Cooperación Territorial INTERREG V A España-Portugal MAC 2014-2020. Los autores agradecen la colaboración del Servicio General de Apoyo a la Investigación (SEGAI) de la Universidad de La Laguna (ULL).



Servicio General de Apoyo a la Investigación Universidad de La Laguna