EVALUACIÓN DE LA SEGURIDAD ALIMENTARIA EN EL CONSUMO DE CEREALES

Álvaro Santana-Mayor, Ruth Rodríguez-Ramos, Bárbara Socas-Rodríguez, Miguel Ángel Rodríguez-Delgado

Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de La Laguna (ULL).
Avda. Astrofísico Fco. Sánchez, s/nº. 38206 San Cristóbal de La Laguna, Tenerife, España.

INTRODUCCIÓN

Los cereales y sus derivados han sido, tradicionalmente, uno de los alimentos más consumidos a nivel mundial debido a su bajo coste, fácil disponibilidad así como su gran valor nutricional. Según los últimos datos estadísticos publicados por la *Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura* (FAO), en 2016 la producción mundial de cereales superaba las 2500 millones de toneladas [1]. En las Islas Canarias, en particular, el derivado de cereales más empleado es el gofio ya que, además de ser un producto tradicionalmente consumido, presenta un alto contenido en fibra, vitaminas y minerales importantes, tales como hierro, potasio, zinc y magnesio. De hecho, se encuentra presente en el 83 % de los hogares canarios superando a otros alimentos como el cacao en polvo o el café soluble [2].

Debido a la alta frecuencia con la que las cosechas de cereales sufren enfermedades en hojas, tallos, raíces o semillas, así como la creciente demanda de la población mundial, se hace necesario el uso de productos fitosanitarios durante las distintas etapas de producción: crecimiento, almacenamiento e incluso tras el procesado. Por este motivo, controlar y monitorizar estos compuestos presentes en los cereales (cereales procesados y no procesados) siguiendo directrices europeas (guía SANTE/11813/2017) [3] resulta de gran importancia de cara a garantizar la seguridad de su consumo.

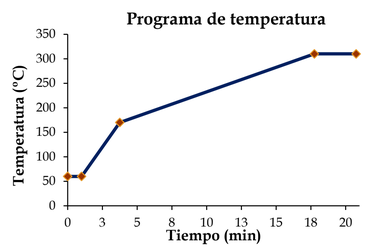
En el presente trabajo se ha desarrollado una metodología analítica basada en la utilización del método QuEChERS como etapa de preparación de muestra y un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas para la determinación simultánea de 117 residuos de plaguicidas en gofios de Canarias, utilizando como estándar interno el trifenilfosfato (TPP). La metodología ha sido validada obteniendo recuperaciones entre el 70 y el 120 % y límites de cuantificación que oscilaron entre 0,010 y 0,020 mg/kg, para la mayoría de los analitos. Todos los plaguicidas detectados en las muestras evaluadas se encontraron a concentraciones inferiores a los límites máximos de residuos (LMRs) establecidos por la legislación europea, aunque destaca la presencia de: clorpirifós, clorpirifós-metil, cipermetrina, deltametrina, permetrina y pirimifos-metil.

EXPERIMENTAL

PLAGUICIDAS SELECCIONADOS

CONDICIONES DE GC

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

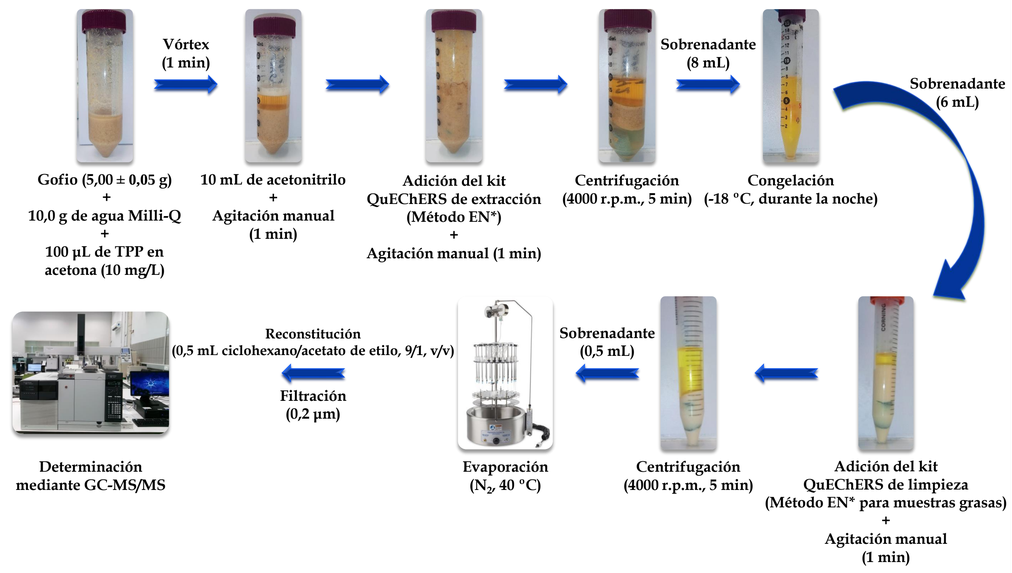


- **Volumen de inyección:** 2 µL.
- **Modo de inyección:** splitless.
- **Temperatura del inyector:** 280 ºC.
- **Columnas:** dos columnas idénticas de sílice fundida con un (5%-fenil)-metilpolisiloxano (HP-5ms Ultra Inert; 15 m x 0,25 mm, 0,25 µm de grosor del recubrimiento).
- **Flujo del gas portador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

CONDICIONES DE MS

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

PROCEDIMIENTO QuEChERS-GC-MS/MS



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

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CALIBRADO EN LA MATRIZ

Tabla 1.- Resultados del calibrado en la matriz para algunos de los plaguicidas estudiados. R^2: coeficiente de determinación; b: pendiente; S_b: desviación estándar de la pendiente; a: ordenada; S_a: desviación estándar de la ordenada.

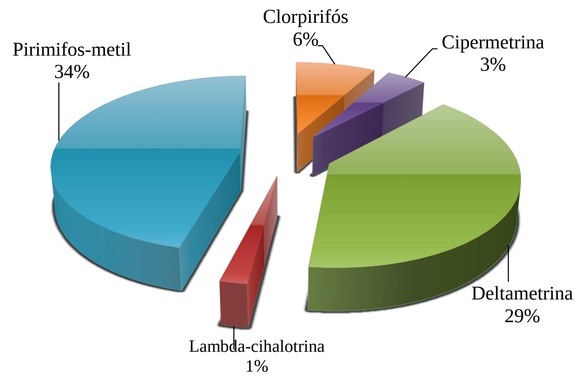
Plaguicida	Rango lineal estudiado (µg/L)	Recta de calibrado (n = 7)			Plaguicida	Rango lineal estudiado (µg/L)	Recta de calibrado (n = 7)		
		$b \pm S_b \cdot t_{(0,05;5)}$	$a \pm S_a \cdot t_{(0,05;5)}$	R^2			$b \pm S_b \cdot t_{(0,05;5)}$	$a \pm S_a \cdot t_{(0,05;5)}$	R^2
Bifentrina	5-200	$5,62 \cdot 10^{-2} \pm 1,33 \cdot 10^{-3}$	$1,02 \cdot 10^{-1} \pm 1,34 \cdot 10^{-1}$	0,9996	Fenitrotión	5-200	$8,19 \cdot 10^{-3} \pm 1,66 \cdot 10^{-4}$	$-1,98 \cdot 10^{-2} \pm 1,67 \cdot 10^{-2}$	0,9997
Boscalida	5-200	$2,43 \cdot 10^{-2} \pm 7,97 \cdot 10^{-4}$	$-7,67 \cdot 10^{-2} \pm 8,60 \cdot 10^{-2}$	0,9992	Folpet	10-200	$5,26 \cdot 10^{-3} \pm 1,55 \cdot 10^{-4}$	$3,30 \cdot 10^{-2} \pm 1,73 \cdot 10^{-2}$	0,9993
Clorprofam	5-200	$7,17 \cdot 10^{-3} \pm 1,27 \cdot 10^{-4}$	$1,84 \cdot 10^{-2} \pm 1,49 \cdot 10^{-2}$	0,9998	Lambda-cihalotrina	5-200	$1,01 \cdot 10^{-2} \pm 1,96 \cdot 10^{-4}$	$5,12 \cdot 10^{-3} \pm 2,19 \cdot 10^{-2}$	0,9997
Clorpirifós	5-200	$1,19 \cdot 10^{-2} \pm 2,15 \cdot 10^{-4}$	$-2,76 \cdot 10^{-2} \pm 2,37 \cdot 10^{-2}$	0,9998	Nuarimol	5-200	$6,91 \cdot 10^{-2} \pm 5,43 \cdot 10^{-4}$	$-1,72 \cdot 10^{-2} \pm 6,20 \cdot 10^{-2}$	0,9999
Clorpirifós-metil	5-200	$1,46 \cdot 10^{-2} \pm 2,65 \cdot 10^{-4}$	$-2,36 \cdot 10^{-2} \pm 3,02 \cdot 10^{-2}$	0,9998	Permetrina	5-200	$1,98 \cdot 10^{-2} \pm 3,75 \cdot 10^{-4}$	$-1,02 \cdot 10^{-2} \pm 3,98 \cdot 10^{-2}$	0,9999
Cipermetrina	5-200	$4,51 \cdot 10^{-2} \pm 7,71 \cdot 10^{-4}$	$3,93 \cdot 10^{-2} \pm 7,95 \cdot 10^{-2}$	0,9998	Pirazofos	10-200	$4,26 \cdot 10^{-3} \pm 4,78 \cdot 10^{-5}$	$-9,88 \cdot 10^{-3} \pm 5,46 \cdot 10^{-3}$	0,9999
Deltametrina	5-200	$6,99 \cdot 10^{-3} \pm 1,81 \cdot 10^{-4}$	$-1,26 \cdot 10^{-2} \pm 2,04 \cdot 10^{-2}$	0,9995	Pirimifos-metil	5-200	$1,12 \cdot 10^{-2} \pm 1,57 \cdot 10^{-4}$	$-2,30 \cdot 10^{-2} \pm 1,79 \cdot 10^{-2}$	0,9999
Etión	5-200	$3,37 \cdot 10^{-2} \pm 2,69 \cdot 10^{-4}$	$-2,71 \cdot 10^{-2} \pm 3,07 \cdot 10^{-2}$	0,9999	Tebuconazol	5-200	$1,33 \cdot 10^{-2} \pm 2,95 \cdot 10^{-4}$	$-3,19 \cdot 10^{-2} \pm 3,06 \cdot 10^{-2}$	0,9996

ESTUDIO DE RECUPERACIONES

Tabla 2.- Resultados de las recuperaciones y LOQs del método para algunos de los plaguicidas más relevantes estudiados. a) Promedio de los resultados obtenidos del studio de recuperaciones (n = 5) para los analitos seleccionados en las muestras de gofio 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 (%)[a]	$LOQ_{método}$[b] (mg/kg)	Plaguicida	Recuperaciones relativas (%)[a]	$LOQ_{método}$[b] (mg/kg)
Bifentrina	70 (11)	0,014	Fenitrotión	89 (13)	0,011
Boscalida	87 (9)	0,011	Folpet	117 (9)	0,017
Clorprofam	79 (13)	0,013	Lambda-cihalotrina	84 (14)	0,012
Clorpirifós	94 (12)	0,011	Nuarimol	76 (11)	0,013
Clorpirifós-metil	82 (12)	0,012	Permetrina	74 (14)	0,014
Cipermetrina	69 (15)	0,014	Pirazofos	103 (9)	0,019
Deltametrina	85 (15)	0,012	Pirimifos-metil	96 (11)	0,010
Etión	89 (13)	0,011	Tebuconazol	79 (9)	0,013

Porcentaje de muestras con analitos a concentraciones superiors al $LOQ_{método}$



- **Total de muestras analizadas:** 68
- **Origen de las muestras:** Canarias
- **Muestras con residuos de plaguicidas:** 62 (91,2%)
- **Muestras en las que no se detectaron residuos:** 6 (8,8 %)
- **Muestras con plaguicidas a concentraciones inferiores al LMR:** 68 (100%)

ANÁLISIS DE MUESTRAS

Tabla 3.- Resumen de los resultados obtenidos del análisis de diferentes gofios (n = 1) 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 $LOQs_{método}$.

Plaguicida	Número de muestras[a]	Rango de concentraciones (mg/kg)
Clorpirifós	4	0,015 – 0,036
Cipermetrina	2	0,017 – 0,019
Deltametrina	20	0,022 - 1,133
Lambda-cihalotrina	1	0,017 - 0,746
Pirimifos-metil	23	0,014 - 0,016

CONCLUSIONES

- En el presente trabajo se ha validado el método QuEChERS combinado con GC-MS/MS para la determinación de 117 plaguicidas en muestras de gofios (68 muestras).
- 62 muestras (91,2 %) presentan uno o más residuos de plaguicidas, mientras que 6 (8,8 %) no contienen ningún residuo de plaguicida.
- Clorpirifós, deltametrina y pirimifos-metil fueron los plaguicidas que se encontraron con más frecuencia en las muestras de gofios analizadas en este estudio.
- No se han encontrado muestras con violaciones de los LMRs establecidos.
- En este póster se han presentado los resultados asociados a los plaguicidas más representativos de las familias de estos contaminantes analizadas en el presente trabajo.

REFERENCIAS

[1] Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (http://www.fao.org).

[2] Instituto Canario de Calidad Agroalimentaria. Gobierno de Canarias. 2009 (http://www.gobiernodecanarias.org/agricultura/icca/).

[3] Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues and analysis in food and feed. SANTE/11813/2017.

[4] Norma EN 15662:2008. Food of plant origin-Determination of pesticide residues using GC–MS and/or LC–MS/MS following ACN extraction/partitioning and clean-up by dSPE-QuEChERS Method 2008 (www.cen.eu).

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).