ANÁLISIS MULTIRESIDUO DE PLAGUICIDAS EN VINOS TINTOS MEDIANTE CROMATOGRAFÍA DE GASES ACOPLADA A LA ESPECTROMETRÍA DE MASAS

***Álvaro Santana-Mayor*, Ruth Rodríguez-Ramos**
Bárbara Socas-Rodríguez, Miguel Ángel Rodríguez-Delgado
Unidad Departamental de Química Analítica, 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

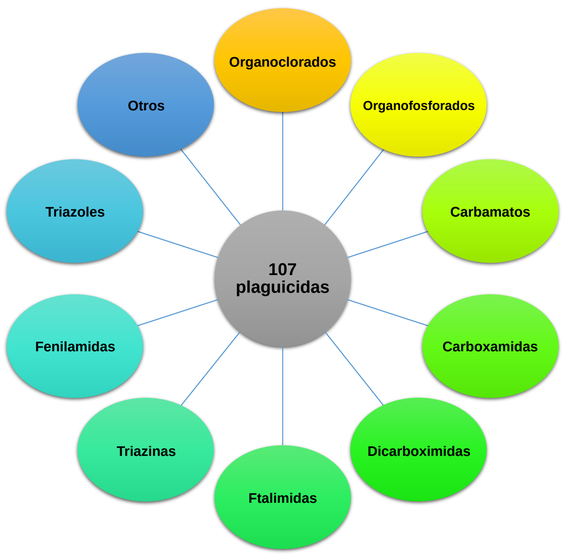
Los plaguicidas son sustancias puras o mezclas empleadas para controlar, prevenir o destruir plagas y enfermedades que pueden causar daños en los alimentos durante las etapas de cultivo: crecimiento, procesado, almacenamiento y transporte. Debido al uso excesivo de plaguicidas durante las distintas etapas de la cadena de producción, estos se pueden encontrar en los alimentos constituyendo un potencial riesgo para la salud de los consumidores, incluyendo el desarrollo de trastornos del sistema neurológico y endocrino, así como de diversos tipos de cánceres[1]. Por ello, resulta crucial desarrollar metodologías analíticas que permitan la determinación de este tipo de compuestos en alimentos, pudiendo así controlar y evaluar los riesgos a los que estamos sometidos con su consumo.

Dentro de las diferentes metodologías analíticas utilizadas para la extracción de residuos de plaguicidas en muestras alimentarias, el método QuEChERS se ha establecido como método universal en el análisis de rutina de este tipo de compuestos debido a la gran versatilidad que ofrece y los buenos resultados que se obtienen en términos de eficacia de extracción y efecto matriz. En lo que respecta a la separación y determinación de estos compuestos, la cromatografía de gases, así como la cromatografía de líquidos han sido empleadas acopladas a detectores de espectrometría de masas.

En el presente trabajo, se ha validado una metodología analítica basada en la utilización del método QuEChERS como procedimiento de preparación de muestra, y un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas para la determinación de un grupo de 107 plaguicidas, utilizando como estándar interno el trifenilfosfato. Se obtuvieron recuperaciones entre el 70 y el 120 % para la mayoría de los analitos (con desviaciones estándares relativas inferiores al 20 % en todos los casos), y límites de cuantificación de 0,010 mg/kg. Una vez validada, la metodología fue aplicada a muestras de vinos tintos de diferente procedencia.

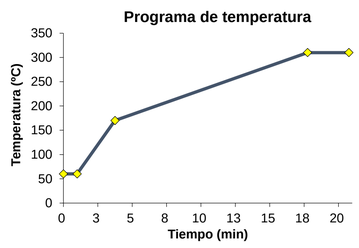
EXPERIMENTAL

PLAGUICIDAS ESTUDIADOS



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

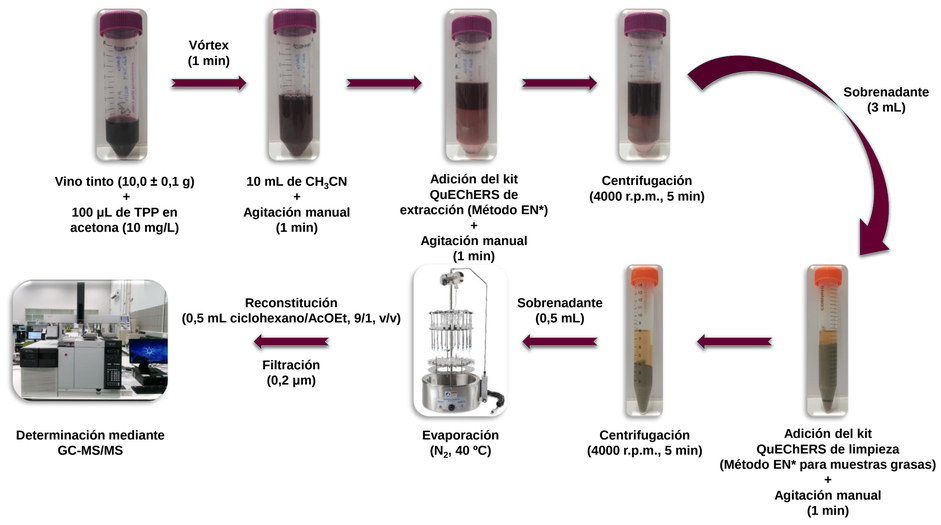


- **Volumen de inyección:** 2 µL.
- **Modo de inyección:** *splitless*.
- **Temperatura del inyector:** 280 ºC.
- **Columnas:** dos columnas HP-5ms Ultra Inert; 15 m x 0,25 mm, 0,25 µm de grosor del recubrimiento.
- **Flujo del gas portador (He):** 1,0 y 1,2 mL/min (sistema *backflush*).

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-QqQ-MS/MS



*Método QuEChERS considerado por el Comité Europeo de Normalización (CEN) como método normalizado. Norma EN 15662 [2].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CALIBRADO EN LA MATRIZ

Tabla 1.- Resultados del calibrado en la matriz para los plaguicidas cuantificados**.** 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)		
		$b \pm S_b \cdot t_{(0,05;\,5)}$	$a \pm S_a \cdot t_{(0,05;\,5)}$	R^2
Boscalida	10-200	$2{,}52 \cdot 10^{-2} \pm 1{,}60 \cdot 10^{-3}$	$-1{,}10 \cdot 10^{-1} \pm 1{,}78 \cdot 10^{-1}$	0,9970
Ciprodinil	10-200	$1{,}40 \cdot 10^{-2} \pm 4{,}69 \cdot 10^{-4}$	$-4{,}50 \cdot 10^{-2} \pm 5{,}05 \cdot 10^{-2}$	0,9991
Iprodiona	10-200	$8{,}62 \cdot 10^{-3} \pm 4{,}07 \cdot 10^{-4}$	$-3{,}04 \cdot 10^{-2} \pm 4{,}38 \cdot 10^{-2}$	0,9983
Metalaxil	10-200	$4{,}30 \cdot 10^{-3} \pm 1{,}17 \cdot 10^{-4}$	$-1{,}88 \cdot 10^{-2} \pm 1{,}30 \cdot 10^{-2}$	0,9994
Pirimetanil	10-200	$3{,}23 \cdot 10^{-2} \pm 1{,}66 \cdot 10^{-3}$	$4{,}50 \cdot 10^{-2} \pm 1{,}79 \cdot 10^{-1}$	0,9980
Tebuconazol	10-200	$2{,}04 \cdot 10^{-2} \pm 7{,}91 \cdot 10^{-4}$	$-1{,}16 \cdot 10^{-1} \pm 8{,}53 \cdot 10^{-2}$	0,9989
Tetraconazol	10-200	$9{,}17 \cdot 10^{-3} \pm 3{,}28 \cdot 10^{-4}$	$-4{,}08 \cdot 10^{-2} \pm 3{,}53 \cdot 10^{-2}$	0,9990

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 studiados en las muestras de vino tinto a dos niveles de concentración: 0,025 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 las recuperaciones.

Plaguicida	Recuperaciones relativas (%)[a]	$LOQ_{método}$[b] (mg/kg)
Boscalida	85	0,01
Ciprodinil	76	0,01
Iprodiona	91	0,01
Metalaxil	124	0,01
Pirimetanil	118	0,01
Tebuconazol	95	0,01
Tetraconazol	81	0,01

SEPARACIÓN CROMATOGRÁFICA

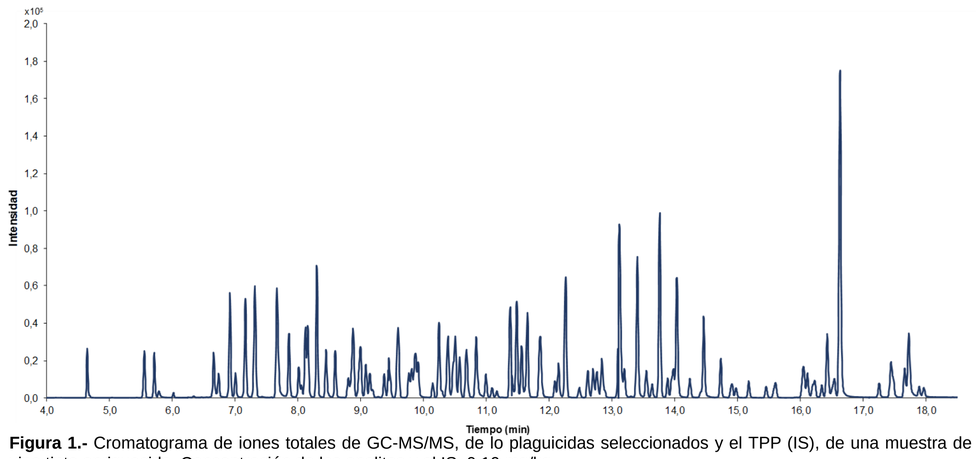


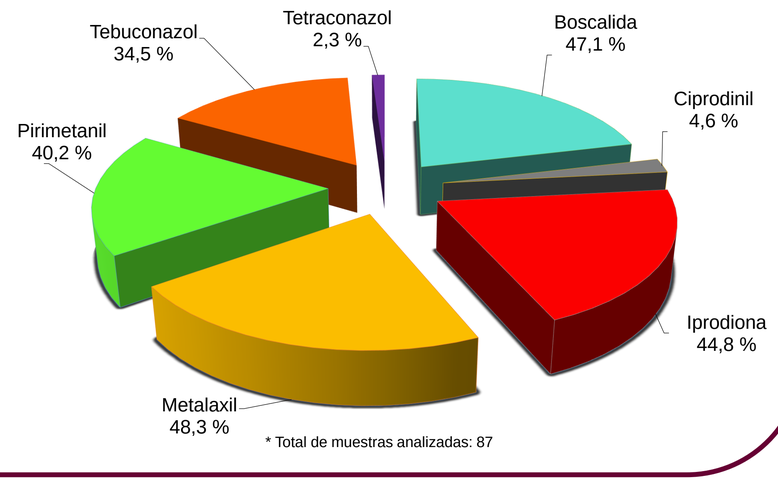
Figura 1.- Cromatograma de iones totales de GC-MS/MS, de lo plaguicidas seleccionados y el TPP (IS), de una muestra de vino tinto enriquecida. Concentración de los analitos y el IS: 0,10 mg/kg.

ANÁLISIS DE MUESTRAS

Tabla 3.- Resumen de los resultados obtenidos del análisis de diferentes vinos tintos mediante el método QuEChERS-GC-MS/MS. a) Número de muestras con los analitos presentes en la tabla a concentraciones superiores a sus respectivos $LOQs_{método}$.

Plaguicida	Número de muestras[a]	Concentración (mg/kg)
Boscalida	61	< LOQ - 0,08
Ciprodinil	15	< LOQ - 0,47
Iprodiona	45	< LOQ - 0,40
Metalaxil	52	< LOQ - 0,41
Pirimetanil	42	< LOQ - 0,61
Tebuconazol	66	< LOQ - 0,27
Tetraconazol	15	< LOQ - 0,02

PORCENTAJE DE MUESTRAS* CON ANALITOS A CONCENTRACIONES SUPERIORES AL $LOQ_{MÉTODO}$



* Total de muestras analizadas: 87

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 vino tinto.
- El 90 % de las muestras presentan uno o más residuos de plaguicidas, mientras que el 10 % no contienen ningún plaguicida.
- Boscalida, metalaxil y tebuconazol fueron los plaguicidas que se encontraron con más frecuencia en las muestras de vino tinto analizadas en este estudio.
- El 60 % de las muestras que contienen el fungicida iprodiona se encontraron por encima del límite máximo de residuo establecido para este analito (0,01 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).

1. Khan, M. S.; Rahman, M. S. Pesticide Residue in Foods: Sources, Management, and Control. *Springer* **2017**, 1-7.
2. 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).

XXIII Semana Científica
“Antonio González”