

Control de residuos riguroso

PESTICIDAS | En la agricultura, para asegurar una cosecha suficiente de buena calidad se requiere el uso de pesticidas, cuyas tasas de aplicación y momentos de aplicación están sujetos a estrictos requisitos legales. El objetivo es tener el menor residuo en el producto cosechado o en el alimento procesado a partir de este. Las cantidades máximas están claramente definidas. El lúpulo es controlado desde hace mucho tiempo y con especial interés con respecto a los residuos de pesticidas [1]. Para la evaluación de las plantas de lúpulo, Hopsteiner ha desarrollado un riguroso análisis de residuos. Los resultados de las últimas cosechas se presentan en este artículo.

LAS INVESTIGACIONES de la materia prima de la cervecería, el lúpulo, se llevan a cabo en parte en el laboratorio de las plantas de procesamiento de lúpulo, las cuales han adquirido las habilidades necesarias para ello. Dado que la planta de lúpulo, debido a la gran cantidad de sustancias de amargor y polifenoles, representa una matriz relativamente compleja, los métodos convencionales, ampliamente utilizados y aceptados para la determinación de residuos de pesticidas, no se pueden aplicar al análisis de lúpulo y sus productos de procesamiento

fácilmente. Por este motivo, para la determinación de residuos es necesario desarrollar métodos modificados. Basándose en este tipo de métodos adecuados, Hopsteiner ha desarrollado unos análisis de residuos para controlar todos los productos de lúpulo comercializados sin problemas.

Ante todo control

Para las evaluaciones aquí presentadas se llevaron a cabo anteriormente a la campaña de procesamiento una gran cantidad de medidas desde el principio para obtener lo antes posible información sobre la situación de los residuos de la cosecha de lúpulo [2]. Para hacer este seguimiento se recogen junto con muestras de las hojas, tomadas a intervalos regulares durante el periodo de vegetación entre mayo y septiembre, a su vez, lotes de flores de lúpulo recién cosechadas, las cuales son analizadas directamente después de la recolección por las casas comerciales.

A partir de los resultados correspondientes se determina por regla general un número fijo y un patrón específico de residuos detectables, los cuales se pueden denominar como los típicos de una cosecha. Dependiendo de las condiciones climáticas, si por ejemplo se da el caso de una plaga fuerte de enfermedades de origen fúngico (debido a grandes precipitaciones) o por ácaros (de-

bido a sequía y calor), de tal forma que son necesarias divergencias en el tratamiento de las plantas, se debe a su vez analizar un espectro distinto de residuos de pesticidas.

Para poder obtener este tipo de conocimiento sobre los residuos típicos de la cosecha en un periodo de tiempo lo más corto posible, los análisis correspondientes se llevan a cabo en cooperación con un laboratorio de residuos externo. El objetivo es haber analizado como mínimo el diez por ciento de la cantidad cosechada hasta el principio de la campaña de procesamiento para tener datos lo más representativos posibles.

Además, durante el control, se mandan por encargo los llamados métodos múltiples de residuos, los cuales permiten controlar el mayor número posible de parámetros de análisis, más de 500 sustancias activas [3]. De esta forma se asegura que incluso los residuos que no son empleados en el cultivo de lúpulo pero que por ejemplo provengan de una contaminación cruzada, por ejemplo del tratamiento de un cultivo de cereales o frutas en los terrenos limítrofes, puedan ser detectados.

Por otro lado, también existen pesticidas que no pueden ser analizados por los métodos múltiples de residuos y que únicamente pueden ser determinados mediante análisis individuales fiables.

Principios activos permitidos en el 2013

De los 29 principios activos permitidos en el año 2013 para el cultivo del lúpulo alemán, solo se pudieron determinar siete mediante métodos de análisis individuales, lo cual precisó de requerimientos analíticos especiales. El resto de principios activos se pudo determinar conjuntamente mediante los métodos múltiples de residuos que ya están establecidos para el lúpulo.

En el marco del seguimiento de los lotes de lúpulo analizados se encontraron en total catorce principios activos distintos.



Autor: Dr. Martin Biendl, Hopsteiner HHV GmbH, Mainburg, Alemania

Algo más de la mitad de los pesticidas permitidos no fueron detectados en ninguna de las muestras. Algunos de los residuos de pesticidas encontrados aparecieron muy esporádicamente, por el contrario otros se encontraron en casi todos los lotes.

Una vez creado el informe de análisis se lleva a cabo cada vez de inmediato la revisión de los resultados mediante las indicaciones del antes nombrado formulario de pesticidas, el cual acompaña a cada lote de lúpulo y en el cual cada productor explica qué pesticidas y en qué momento los ha empleado durante el año de cultivo. También se puede determinar si las relaciones son plausibles y se puede controlar asimismo la fiabilidad de la información del agricultor. La tabla 1 muestra los principios activos permitidos y aporta información sobre la frecuencia del empleo y su determinación analítica. Estos datos base provienen de la evaluación del formulario de pesticidas, así como de los análisis de residuos en el marco del seguimiento. En la tabla no se puede deducir ninguna relación directa entre la frecuencia de empleo y la determinación. Así, por ejemplo, la abamectina, el principio activo empleado con más frecuencia, no se pudo detectar en ningún lote. Este pesticida se degrada de forma muy eficiente hasta la cosecha. Por el contrario se encontraron residuos del pesticida dimetomorf también empleado relativamente con gran frecuencia en casi todos los lotes analizados.

Todos los análisis realizados durante el de seguimiento antes del inicio de la campaña de procesado se pueden resumir en dos resultados significativos:

1. En total se determinaron los siguientes 14 principios activos los cuales se consideran como típicos y relevantes en la cosecha de lúpulo del 2013: azoxystrobin, boscalid, cialotrina, ditianona, dimetomorf, flonicamid, hexythiazox, imidacloprid, mandipropamid, myclobutanil, pyraclostrobin, spirodiclofen, triadimenol, trifloxystrobin;
2. Los niveles de los residuos determinados se encontraron en su totalidad por debajo de los límites de tolerancia permitidos en la normativa de cantidades máximas de residuos.

La parte analizada durante el seguimiento antes de la campaña de procesamiento de la cantidad de la cosecha total se considera como representativa pero, vista de una forma cuantitativa, es aun así alrededor de un diez por ciento relativamente más baja. Por

LÍMITES DE LOS PRINCIPIOS ACTIVOS PERMITIDOS DE LA COSECHA DEL 2013 Y SU FRECUENCIA EN ...

... la determinación y el uso (residuos determinados impresos en negrita)

Principio activo	Valores límites del 2013 (mg/kg)			% de frecuencia en los lotes individuales	
	UE	EE. UU.	Japón	Comprobación*	Empleo **
Abamectina	0,05	0,2	0,2	0	>90 %
Tiamethoxam	0,1	0,1	0,1	0	50 - 90 %
Dimetomorf	50	60	80	93%	
Quinoxifen	0,5	3	1	0	
Fosetyl	1500	45	1440	0	
Diquat	0,1	0,2	0,04	0	
Ditianona	100	100	100	7,7%	
Cymoxanil	2	7	2	0	
Cinidon etil	0,1	–	0,1	0	
Boscalid	60	35	35	88%	
Metalaxil	10	20	10	0	
Mandipropamid	50	50	50	17%	10 - 50 %
Pyraclostrobin	10	23	15	60%	
Flonicamid	2	7	5	4,1%	
Azoxystrobin	30	20	30	21%	
Myclobutanil	2	10	10	18%	
Cialotrina	10	10	10	0,8%	
Hexythiazox	20	2	30	3,2%	1 - 10 %
Imidacloprid	10	6	7	1,1%	
MCPA	0,1	–	–	0	
Milbectin	0,1	–	0,1	0	
Tepaloxydime	0,1	–	0,05	0	
Trifloxystrobin	30	11	40	6,3%	
Fluazifop-p-butil	0,1	–	0,05	0	
Pimetrozina	15	6	15	0	<1 %
Triadimenol	10	–	5	0,5%	
Bromoxinil	0,1	–	–	0	
Pirafufen-etil	0,05	–	0,05	0	
Spirodiclofen	40	30	40	1,1%	

* Calculados en base a los resultados de todos los análisis de residuos en el marco de seguimiento del principio de la campaña de procesado (análisis de aproximadamente un 10 % de todos los lotes de la cosecha del 2013)

** Calculados en base a la evaluación del formulario de pesticidas (análisis del 100 % de todos los lotes de la cosecha del 2013)

Tabla 1

PORCENTAJE DE FRECUENCIA DE COMPROBACIÓN DE LOS RESIDUOS IMPORTANTES DE LA COSECHA DEL 2013 ...

... en lúpulo y pellets* en relación con los correspondientes límites de la UE (2013)

Principio activo	Cantidad de muestras sin detección de residuos	Frecuencia de comprobación por alcance del límite de:			
		<10%	10-50%	>50%	>100%
Dimetomorf	8,5%	58%	33%	0,5%	0
Ditianona	89%	6%	5%	0	0
Boscalid	6,5%	62%	31%	0,5%	0
Mandiproamid	16%	60%	24%	0	0
Pyraclostrobin	25%	44%	30%	1%	0
Fonicamid	92%	7,5%	0,5%	0	0
Azoxystrobin	28%	69%	3%	0	0
Myclobutanil	59%	17,5%	23%	0,5%	0
Cialotrina	95%	5%	0	0	0
Hexythiazox	86%	13,5%	0,5%	0	0
Imidacloprid	96%	4%	0	0	0
Trifloxystrobin	75%	21%	4%	0	0
Triadimenol	98,5%	1%	0,5%	0	0
Spirodiclofen	98,5%	1,5%	0	0	0

* En el 100% de todos los productos de Hopsteiner de esta categoría comercializados

Tabla 2

PORCENTAJE DE FRECUENCIA DE COMPROBACIÓN DE LOS RESIDUOS IMPORTANTES DE LA COSECHA DEL 2013 ...

... en extractos de dióxido de carbono* en relación con los correspondientes límites de la UE (2013)

Principio activo	Cantidad de muestras sin detección de residuos	Frecuencia de comprobación por alcance del límite de:			
		<10%	10-50%	>50%	>100%
Dimetomorf	0	86%	14%	0	0
Ditianona	100%	0	0	0	0
Boscalid	0	52%	48%	0	0
Mandiproamid	4%	69%	27%	0	0
Pyraclostrobin	2%	68%	30%	0	0
Fonicamid	80%	20%	0	0	0
Azoxystrobin	12%	88%	0	0	0
Myclobutanil	17%	53%	30%	0	0
Cialotrina	100%	0	0	0	0
Hexythiazox	78%	22%	0	0	0
Imidacloprid	100%	0	0	0	0
Trifloxystrobin	63%	31%	6%	0	0
Triadimenol	73%	24%	3%	0	0
Spirodiclofen	100%	0	0	0	0

* En el 100% de todos los productos de Hopsteiner de esta categoría comercializados

Tabla 3

este motivo se lleva a cabo a posteriori un análisis de residuos compuesto por todos los productos de lúpulo producidos por el grupo Hopsteiner, que supone un control al 100 por ciento.

Análisis de principios activos importantes

Para reducir los gastos en análisis, los principios activos que durante el seguimiento no son detectables en ninguna muestra, se categorizan como no importantes y por ello no se tienen en consideración de forma obligatoria durante el control del procesamiento. En la cosecha del 2013 esto se aplicó entre otros a los principios activos permitidos para el cultivo de lúpulo milbemectin, tepraloxidime, diquat, bromoxynil, MCPA y fosetyl, los cuales son determinados con métodos individuales. Por el contrario, en algunos lotes de lúpulos se encontraron residuos del principio activo ditianona, el cual también es solo detectable mediante métodos individuales. Este es un principio común que está permitido desde hace muchos años para combatir la enfermedad fúngica peronospora. Su empleo también estaba documentado de forma consecuente en el formulario de fungicidas y todos los residuos se encontraron significativamente por debajo del nivel máximo relativo de 100 mg/kg. Aparte de la ditianona, el resto de principios activos importantes se determinó mediante métodos múltiples de residuos.

En la temporada 2013/2014 se analizaron un total de 491 muestras de control obtenidas durante la campaña de producción. Los análisis se llevaron a cabo en la planta de procesamiento del grupo Hopsteiner en Alemania. Únicamente el principio activo ditianona se tuvo que determinar con un método de análisis individual. Los otros trece principios activos importantes se analizaron con ayuda de métodos múltiples desarrollados en la casa comercial, que hace poco han sido publicados [4]. Estos métodos se van a ampliar de forma continua y entre tanto ya incluyen más de 60 parámetros. Junto con los principios activos permitidos se incluye un gran número de pesticidas cuya admisión ha caducado y/o cuyo empleo está permitido en otros cultivos agrícolas.

Métodos analíticos laboriosos

Tanto los métodos individuales como los métodos múltiples realizados empiezan

siempre con una preparación de la muestra, esto significa una extracción del lúpulo o el producto del lúpulo mediante disolventes orgánicos con el objetivo de aislar los analitos de la matriz de la muestra de la forma más cuantitativa posible. A continuación se sigue con etapas cromatográficas (extracción en fase sólida) para la purificación del extracto de la muestra obtenida. Para la siguiente medición del analito, se emplean procesos de cromatografía de gases (GC) o cromatografía líquida (LC) unidos a espectrometría de masas (MS). Estos análisis requieren mucho tiempo con respecto a la preparación de la muestra y la evaluación de los resultados. Además, para alcanzar los límites de detección requeridos y la exactitud de los análisis se requieren unos equipos modernos de análisis así como un personal altamente cualificado. Para verificar la competencia analítica se participa de forma continua en el análisis de pruebas de anillo de pesticidas.

Evaluación

En las casi 500 muestras analizadas durante la campaña de procesamiento 2013/2014 se pudieron encontrar todos los principios activos que se habían clasificado desde un principio como típicos y relevantes. De forma similar al seguimiento previo, algunos residuos de pesticidas se encontraron solo ocasionalmente y otros, por el contrario, se pudieron determinar muy a menudo. Como muestran las tablas 2 y 4, los valores de residuos determinados se encontraron en su mayoría en un diez por ciento del límite máximo permitido por la UE de cada principio activo. Solo dimetomorf, boscalid, myclobutanil y pyraclostrobin alcanzaron en unos pocos casos el 50 por ciento del valor de tolerancia pero aun así ningún valor sobrepasó el límite.

Si se comparan los distintos productos provenientes del lúpulo no se plantean diferencias particularmente notables en lo que concierne a la situación de los residuos. La diferencia con los límites de concentración tanto en los principios activos que fueron determinados en pocas muestras como en aquellos determinados a menudo era similar en las flores de lúpulos y pellets comer-

PORCENTAJE DE FRECUENCIA DE COMPROBACIÓN DE LOS RESIDUOS IMPORTANTES DE LA COSECHA DEL 2013 ...					
... en extractos de etanol* en relación con los correspondientes límites de la UE (2013)					
Principio activo	Cantidad de muestras sin detección de residuos	Frecuencia de comprobación por alcance del límite de:			
		< 10 %	10 - 50 %	> 50 %	> 100 %
Dimetomorf	0	65 %	35 %	0	0
Ditianona	100 %	0	0	0	0
Boscalid	0	58 %	42 %	0	0
Mandipropamid	0	71 %	29 %	0	0
Pyraclostrobin	0	75 %	25 %	0	0
Flonicamid	93 %	7 %	0	0	0
Azoxystrobin	8 %	92 %	0	0	0
Myclobutanil	33 %	39 %	29 %	0	0
Cialotrina	100 %	0	0	0	0
Hexythiazox	100 %	0	0	0	0
Imidacloprid	100 %	0	0	0	0
Trifloxystrobin	43 %	54 %	3 %	0	0
Triadimenol	82 %	18 %	0	0	0
Spirodiclofen	97 %	3 %	0	0	0

* En el 100 % de todos los productos de Hopsteiner de esta categoría comercializados

Tabla 4

cializados (Tabla 2) y en los extractos. Ni la extracción con dióxido de carbono (Tabla 3) o la extracción con etanol (Tabla 4) dieron como resultado cambios importantes en la distribución de los valores, aunque ambos procedimientos son conocidos por no transferir residuos de forma cuantitativa [4].

El grado de reducción depende de la polaridad del principio activo del pesticida, así como del agente empleado en la extracción. Digno de mencionar es el hecho de que en ninguna de las muestras de extracto se alcanzó el 50 por ciento del límite permitido de cada principio activo, lo cual sí sucedió en casos aislados de muestras de flores de lúpulo y pellets.

En base a este extenso y completo control de procesado, todos los productos de lúpulo comercializados por la empresa se pueden clasificar de forma demostrable como aptos para la industria. ■

Literatura

1. o. V.: "Rückstandskontrollen bei Hopfen und Hopfenprodukten", Hopfenrundschau International 1995/1996, pp. 58-64.
2. Biendl, M.; Brunner, W.; Hörmansperger, L.; Schmidt, R.: "Hopfen mit Brief und Siegel – 3 wichtige Schritte für deutsche Produktqualität", Hopfenrundschau International 2012/2013, pp. 8-18.
3. Uhlemann, R.: "Pflanzenschutzmittel- Rückstandskontrollen in Hopfen", BRAUWELT 36, 2012, pp. 1054-1056.
4. Biendl, M.; Jaeger, G.; Kittsteiner-Eberle, R.; Schmidt, C.: "Rapid and sensitive determination of pesticide residues in hops and hop products using HPLC-MS/MS and GC-MS/MS", BrewingScience – Monatsschrift für Brauwissenschaft 65, 2014, pp. 108-115.

