

RESIDUOS FITOSANITARIOS EN LA ACTIVIDAD VITIVINÍCOLA

Guía explicativa sobre el significado e interpretación del concepto de LMR (límites máximos de residuos) así como los requisitos de la agricultura ecológica acerca de la presencia de estos residuos en los productos vitivinícolas.

Bajo el término plaguicidas se incluye una gran variedad de productos químicos que difieren en su naturaleza química, obtención industrial, medio de acción, absorción por el organismo y toxicidad. El uso de productos fitosanitarios implica, a veces inevitablemente, una determinada contaminación del producto final. En efecto, los residuos acumulados en la uva pueden estar presentes posteriormente en mostos y vinos; estos presentan un riesgo toxicológico variable, según que moléculas y concentraciones, para el consumidor. La utilización de plaguicidas ofrece ventajas importantes para el rendimiento de los cultivos que hacen que sea difícil prescindir de esta práctica agrícola tal y como está concebida hoy en día, a excepción de los cultivos ecológicos, biológicos u orgánicos, donde su uso está completamente restringido y controlado a modo de garantía para el consumidor.

¿Cuándo es el momento adecuado para analizar residuos de plaguicidas?:

- Una vez que se vendimia es aconsejable realizar análisis para asegurar que la partida de uva que entra en bodega no tiene residuos de pesticidas que puedan provocar problemas en la vinificación.
- Cuando llega la época de embotellar el vino y exportarlo. A fin de evitar rechazos y retrasos en las aduanas de los países destino.

Actualmente, uno de los retos más importantes del sector primario es adaptar sus metodologías de cultivo a protocolos más respetuosos con el medio ambiente y con la salud de los consumidores.



Por ello, actualmente se busca mejorar la eficiencia y la frecuencia de los tratamientos a través de una mejor evaluación de riesgos y selección de materiales activos que produzcan menores efectos secundarios.

Durante la fermentación alcohólica pueden suceder situaciones imprevisibles, se puede creer que está todo controlado y, sin embargo, la fermentación alcohólica

transcurre lentamente o incluso puede llegar a pararse del todo. Hay muchas razones sí, pero una de ellas puede ser la presencia de residuos fitosanitarios, que pueden ser tóxicos para las levaduras provocando su muerte. Varios pesticidas tienen actividad anti-levadura directa (folpet, tiramina, diclofluanida, captanos...). Sus residuos perturban los inicios y/o finales de fermentación. Hay otros productos anti-oidio (IBE, inhibidor de la biosíntesis de esteroides) que actúan mediante la modificación del metabolismo de las levaduras y de sus productos secundarios.

Estos residuos provocan que la levadura inhiba la síntesis de ácidos grasos insaturados de membrana, pero se produce sin embargo un aumento de los ácidos grasos de cadena corta-media a través de la vía de la coenzima A. La consecuencia de estos procesos metabólicos es que las levaduras fermentativas presentan paredes celulares mucho más débiles, haciendo que mueran con mayor facilidad, aumentando la acidez volátil y provocando que no se termine satisfactoriamente la fermentación del vino.

Como se señalaba previamente, otra de las etapas claves a la hora de diseñar un control analítico sobre el contenido de residuos fitosanitarios en el vino es al terminar la campaña y comenzar la fase de embotellado. Esto es debido a que la legislación establece los Límites Máximos de Residuos (LMRs) permitidos para cada plaguicida, en concreto el RD 280/1994 regula los límites en España. Por tanto, el control de su presencia en los alimentos según lo dispuesto en la legislación vigente constituye una importante tarea de vigilancia. Además, para aquellas empresas que opten por implantar metodologías APPCC y/o normativas tipo ISO 22000, BRC e IFS están obligadas a controlarlos.

Llegados a este punto merece la pena hacer un receso para explicar el significado de los denominados Límites Máximos de Residuos (LMR).

INTERPRETACIÓN SOBRE LOS LÍMITES MÁXIMOS DE RESIDUOS (LMR)

El concepto LMR hace referencia al nivel máximo de residuos de un plaguicida que se permite legalmente en los alimentos o piensos cuando los plaguicidas se aplican correctamente conforme a las buenas prácticas agrícolas. El marco legislativo en materia de residuos de plaguicidas se encuentra establecido en el Reglamento (CE) Nº 396/2005 del Parlamento Europeo y del Consejo relativo a los límites de residuos de plaguicidas (LMR) en alimentos y piensos de origen animal y vegetal y que modifica la Directiva 91/414/CEE del Consejo (Diario Oficial de la Unión Europea serie L70 del 16.03.05). En sus Anexos II y III se listan estos LMRs. El artículo 18.1 de dicho Reglamento dispone que los productos comprendidos en su anexo I, desde el momento en que se comercialicen como alimentos o piensos, no contendrán ningún residuo de plaguicida que supere los Límites Máximos de Residuos (LMR) establecidos en sus anexos o el LMR por defecto de 0,01 mg/kg.

En el caso del vino no se han establecido LMRs en el anexo VI del reglamento 396/2005, sin embargo, si están definidos en uvas expresados en mg/kg. Es por ello que el Real Decreto RD (UE) 2015/595 establece que se utilice un factor de conversión de 1 sobre los LMR establecidos en vinos. Lo que es decir que en el caso del vino se aplican los mismos valores de LMRs que para las uvas de vinificación.

La necesidad de comparar los residuos obtenidos en un informe de ensayo con los LMR establecidos por la legislación europea para emitir una **declaración de conformidad**, puede llevar a veces a confusión dado que en este apartado se debe incluir la definición de **regla de decisión**, en la cual, para laboratorios acreditados ISO17025, se debe tener en cuenta la incertidumbre de ensayo. Por tanto, la interpretación de los resultados obtenidos tras el análisis de una muestra constituye un punto crítico en la toma de decisiones para la gestión del riesgo.

En este sentido, la guía de la Comisión Europea “Method Validation and Quality Control procedures for Pesticide Residues” (Doc SANTE/11813/2017) establece que, para la interpretación de resultados analíticos con fines de control, la incertidumbre de la medida (U) debe ser considerada a la baja, es decir, restándose a la medida (x) obtenido, de forma que, al compararla con el LMR fijado, se pueda tener la certeza, con una confianza del 97,5%, de que la concentración del residuo supera dicho LMR y por lo tanto, es un claro incumplimiento de la legislación alimentaria. Así pues, la muestra será considerada no conforme si $x - U > \text{LMR}$ (sección E.12 guía SANTE). Los laboratorios de control oficial acreditados deben, según la norma ISO/IEC 17025, determinar e informar de su incertidumbre, y, si así es requerido, expresarse en el boletín analítico como “Resultado = $x \pm U$ ”. De las pruebas de aptitud realizadas entre los laboratorios europeos y para cubrir la variabilidad entre los mismos se ha establecido una incertidumbre por defecto del 50%.



Figura 1. Interpretación del documento de interpretación de resultados emitido por Aecosan: Agencia española de consumo, seguridad alimentaria y nutrición.

El diagrama aquí representado constituye una infografía de la aplicación de la regla de decisión recomendada por Aecosan a la hora de emitir declaraciones de conformidad sobre un residuo fitosanitario al tener en cuenta la incertidumbre de ensayo (50%) para un residuo x, a la hora de valorar si el residuo alcanza o no su LMR correspondiente.

AGRICULTURA ECOLÓGICA Y RESIDUOS DE FITOSANITARIOS

Además de las exigencias marcadas en referencia a que los productos alimentarios contengan cantidades de residuos de pesticidas inferiores a los LMR, los productos ecológicos deben cumplir unas exigencias más restrictivas.

La agricultura ecológica exige la ausencia de residuos de fitosanitarios en cualquier producto certificado. De acuerdo con lo establecido en el Reglamento (CE) N° 834/2007 del Consejo de 28 de junio de 2007 sobre producción y etiquetado de productos ecológicos, el cual se refiere a la producción ecológica como un sistema general de gestión agrícola y producción de alimentos que combina las mejores prácticas ambientales, asegura un elevado nivel de biodiversidad y también una producción conforme a las preferencias de determinados consumidores en relación a productos obtenidos a partir de sustancias y procesos naturales.

En el caso de productos alimenticios transformados, pueden ser ecológicos aquellos que cuenten con un 95% de sus ingredientes ecológicos, tal y como establece el artículo 23 del Reglamento 834/2007.

En España la agricultura ecológica, y por ende los alimentos ecológicos, se controlan a través de los correspondientes Comités de Agricultura Ecológica de cada una de las CCAA (algunas excepciones se dan en las Comunidades Autónomas de Andalucía y Castilla La Mancha, que han autorizado organismos privados para la realización de estas funciones).

La información a través del empleo del logotipo de la UE, nos permite identificar los alimentos ecológicos acorde con la regulación de la UE.



Figura 2. Etiquetados tipo de productos ecológicos en España.

En el Reglamento (CE) 834/2007 en su título III comprende las normas de producción. En su artículo 9 queda explícito que en producción ecológica no se pueden utilizar productos fitosanitarios. El uso de plaguicidas está significativamente restringido, si bien se permiten ciertos productos fitosanitarios en condiciones bien definidas y delimitadas.

Los controles de residuos de plaguicidas son un aspecto de las pesquisas oficiales sobre la producción orgánica. Las autoridades u organismos de control deben tomar y analizar muestras para detectar productos no autorizados en producción ecológica y verificar que las técnicas agronómicas no permitidas no se realizan.

En este sentido, los niveles de detección y cuantificación de residuos fitosanitarios son cada vez más exigentes, lo que obliga a los laboratorios a poder cuantificar dichos residuos con la total competencia técnica en valores cada vez más bajo. Así, un ejemplo lo tenemos en el documento del Consejo Europeo de Certificadores Orgánicos (EOCC) emitido en marzo de 2019 en el que se especifica que en el caso del residuo fosetil detectado en concentración igual o superior a 0,01 mg/kg, las autoridades de control deben iniciar una investigación.

¿Cómo definir la estrategia analítica para investigar el contenido de residuos fitosanitarios en uva y/o vino?

La estrategia analítica y que residuos investigar es clave por parte de los productores vitivinícolas. Teniendo en cuenta todo lo descrito previamente, una recomendación interesante sería establecer estos tres momentos analíticos:

- ✓ En uva previa a su recolección mediante la recogida de muestras por parte de organismos oficiales para la certificación de un viñedo en ecológico.
- ✓ Así mismo, es aconsejable realizar un análisis para asegurar que la partida de uva que entra en bodega no tiene residuos de pesticidas que puedan provocar paradas de fermentación, causando problemas en la vinificación.
- ✓ Sobre el producto final. A la hora de embotellar el vino y exportarlo, a fin de evitar rechazos y retrasos en las aduanas de los países a exportar.

Otra cuestión importante es definir el grupo de residuos a analizar, existen dos técnicas específicas a la hora de cuantificar residuos fitosanitarios, por una parte, la cromatografía de gases con espectrometría de Masas triple cuadrupolo (GC-MS/MS) y la Cromatografía Líquida con detector Masas-Masas (LC-MS/MS). **Laboratorios Excell Ibérica SL**. les ofrece el soporte analítico, tanto por cromatografía de gases y/o como cromatografía líquida adaptándose a las necesidades del cliente y a las especificaciones indicadas en la normativa. Los diferentes servicios ofertados constituyen la familia de pesticidas **MÁS EXTENSA** del mercado a nivel de materias activas y **MÁS ESPECÍFICA** acerca de los productos más utilizados en el cultivo de la vid.

El catálogo de residuos de pesticidas ofertado en el mercado global es muy amplio, pero sin embargo muchas veces no se encuentra adaptado a un tipo de cultivo en concreto. En este sentido, ciertos estudios científicos, cómo el publicado por **Pose-Juan, E. et al. 2015* acerca de los residuos de fitosanitarios encontrados con mayor frecuencia en suelos de viñedo, dan una pista veraz sobre qué fitosanitarios se utilizan en viñedos y con qué intensidad y frecuencia. Dicho estudio reveló que entre los fitosanitarios de mayor presencia en viñedo se encontraban: benalaxilo, ciproconazol, ciprodinilo, diazinon, dimetomorfo, kresoxim-metil, metalaxilo, miclobutanilo, pirimetanil, pirimicarb, iprovalicarb y tebuconazol.

El laboratorio basándose en dichos estudios ha desarrollado su propio catálogo de residuos, siendo muy específico de viñedo y a un nivel de cuantificación de 0,01 mg/kg, encontrándose así mismo el análisis de dichos residuos validado y amparado dentro del alcance ENAC de acreditación ISO 17025 del laboratorio.

SERVICIO ANALÍTICO	Nº RESIDUOS INCLUIDOS	TÉCNICA EMPLEADA
¹ PRESENCIA/AUSENCIA	203	GC/MS/MS
PHYTO CHECK SMALL	6	HPLC/MS/MS
² PHYTO CHECK MEDIUM	203	GC/MS/MS
² PHYTO CHECK LARGE	203 + 72 = 275	GC/MS/MS + HPLC/MS/MS
² PHYTO CHECK EXTRA LARGE	203 + 72 + 6 = 281	GC/MS/MS + HPLC/MS/MS

1. El pack analítico presencia/ausencia informa de manera no cuantitativa. Ausencia < 0,01 mg/Kg ≥ presencia.
2. Los packs indicados contienen residuos dentro del alcance de acreditación ENAC (ISO17025).

**Pose-Juan, E., Sánchez-Martín, M. J., Andrades, M. S., Rodríguez-Cruz, M. S., & Herrero-Hernández, E. (2015). Pesticide residues in vineyard soils from Spain: Spatial and temporal distributions. Science of the Total Environment, 514, 351-358.*