

comisión del codex alimentarius



ORGANIZACIÓN DE LAS NACIONES
UNIDAS PARA LA AGRICULTURA
Y LA ALIMENTACIÓN

ORGANIZACIÓN
MUNDIAL
DE LA SALUD



OFICINA CONJUNTA: Viale delle Terme di Caracalla 00153 ROMA Tel: 39 06 57051 www.codexalimentarius.net Email: codex@fao.org Facsimile: 39 06 5705 4593

Tema 7 (a) del programa

CX/PR 09/41/5
Diciembre de 2008

PROGRAMA CONJUNTO FAO/OMS SOBRE NORMAS ALIMENTARIAS

COMITÉ DEL CODEX SOBRE RESIDUOS DE PLAGUICIDAS

41ª reunión

Beijing (China), 20-25 de abril de 2009

ANTEPROYECTO DE REVISIÓN DE LAS DIRECTRICES SOBRE LA ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE LOS RESULTADOS PARA LA DETERMINACIÓN DE RESIDUOS DE PLAGUICIDA (CAC/RCP 59-2006) EN EL TRÁMITE 3

Se invita a los gobiernos y organizaciones internacionales interesados a presentar observaciones sobre el tema arriba citado en el Trámite 3 (véase el Apéndice) de conformidad con el procedimiento uniforme para la elaboración de normas del Codex y textos afines (véase el *Manual de Procedimiento de la Comisión del Codex Alimentarius, decimoséptima edición*) y que envíen dichas observaciones por escrito a: Josef Brodesser, Sección de Protección de los Alimentos y del Medio Ambiente, División Conjunta FAO/OIEA de Técnicas Nucleares en la Agricultura y la Alimentación, PO Box 100, Wagramer Strasse 5, Tel: +43-1-2600-26058, FAX +43-1-26007, correo electrónico j.brodesser@iaea.org con copias a: 1. el Secretario, Comisión del Codex Alimentarius, Programa Conjunto FAO/OMS sobre Normas Alimentarias, FAO, Viale delle Terme di Caracalla, 00153 Roma, (Italia), por correo electrónico codex@fao.org o por fax: +39-06-5705-4593 y 2. Duan Lifang, Ingeniero, Institute for the Control of Agrochemicals, Ministry of Agriculture, P.R China, Fax: +0086 10 64194064, correo electrónico: email:ccpr@agri.gov.cn antes del 15 de febrero de 2009.

Información general

La pasada 40ª reunión del Comité del Codex sobre Residuos de Plaguicidas examinó el documento de debate que se preparó a petición de la 39ª reunión del Comité como base para un documento de orientación sobre la estimación de la medición de la incertidumbre. El representante de la OIEA recordó que la estimación de la incertidumbre para métodos de residuos múltiples era problemática para muchos laboratorios y señaló que cuando se aplica el modelo de cálculo matemático “bottom-up” la aplicación de las directrices vigentes, como ISO Guide 2 y Eurachem GUM, era muy complicada y laboriosa.

El Comité señaló que el grupo de trabajo apoyaba la elaboración de directrices sobre la estimación de la incertidumbre de la medición en base al enfoque empírico (“top down”) y había examinado la relación entre el trabajo sobre el análisis de residuos de plaguicidas y el trabajo del Comité sobre Métodos de Análisis y Muestreo. El representante de la OIEA recordó que el CCMAS había abordado la incertidumbre de la medición desde una perspectiva general y no había considerado específicamente cuestiones relacionadas con el análisis de residuos de plaguicidas, pero fue mantenido al corriente del trabajo del CCPR a fin de garantizar la concordancia en todo el Codex. Asimismo se informó al Comité que la última reunión del CCMAS había propuesto nuevo trabajo de la revisión de las Directrices sobre la Medición de la Incertidumbre (CAC/GL 54-2004) a fin de proporcionar orientación adicional en esta materia.

Varias delegaciones apoyaron la elaboración de una orientación sobre la incertidumbre de la medición en el

análisis de residuos de plaguicidas a la luz de las dificultades a que se enfrentan los laboratorios, especialmente en los países en desarrollo, y señalaron que aplicaban también cálculos empíricos de la incertidumbre en el ámbito nacional. Algunas delegaciones señalaron que las diferencias de enfoque entre las autoridades nacionales sobre el uso de la incertidumbre de la medición con fines de aplicación podían crear problemas al comercio.

El Comité acordó proponer nuevo trabajo de revisión de las Directrices sobre la Estimación de la Incertidumbre de la Medición (CAC/GL 59-2006) y este nuevo trabajo fue aprobado por el 31^o período de sesiones de la Comisión (código del trabajo N13-2008).

El Comité acordó además que un grupo de trabajo por medios electrónicos coordinado por la OIEA, abierto a todos los miembros y observadores, y que trabajaría únicamente en inglés, preparara un Anteproyecto de revisión de las directrices con el fin de proporcionar recomendaciones orientadas a la práctica, con ejemplos sobre la estimación de la incertidumbre de la medición y la aplicación del concepto para laboratorios de residuos de plaguicidas, tal como se describe en el documento de proyecto. El Comité acordó que en el documento directriz debían incluirse ejemplos para facilitar la mejor comprensión de la estimación de la incertidumbre de la medición por los laboratorios que someten a prueba los residuos.

Se invita a los países miembros y organizaciones internacionales interesadas a enviar sus observaciones a las direcciones indicadas anteriormente antes del 15 de febrero de 2009 (véase el Apéndice a continuación).

Apéndice

DIRECTRICES SOBRE LA ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE LOS RESULTADOS

CAC/GL 59 - 2006

1. INTRODUCCIÓN

Un requisito en virtud de ISO/IEC 17025 es que los laboratorios determinen y faciliten la incertidumbre asociada con los resultados analíticos. Para ese fin, los laboratorios de alimentos que funcionan según las Directrices Revisadas sobre Buenas Prácticas de Laboratorio en el Análisis de Residuos de Plaguicidas (CAC/GL 40-1993, Rev. 1 - 2003) deberían disponer de suficientes datos derivados de la validación/verificación del método, de estudios entre laboratorios y actividades de control interno de la calidad, que pueden utilizarse para estimar las incertidumbres, especialmente para los métodos rutinarios utilizados en el laboratorio. Las presentes directrices se elaboraron teniendo en cuenta las recomendaciones generales del CCMAS.

1.1 CONCEPTO Y COMPONENTES DE LA INCERTIDUMBRE

La medición de la incertidumbre guarda relación con la «incertidumbre» asociada con los datos generados por un proceso de medición. En química analítica, se define generalmente como la incertidumbre asociada con el proceso de laboratorio pero puede incluir también un componente de incertidumbre asociado con el muestreo.

Por tanto, la «estimación» de la incertidumbre describe el espectro en torno a un resultado comunicado o experimental dentro del cual puede esperarse que se encuentre el valor real dentro de un nivel definido de probabilidad. Se trata de un concepto diferente a la medición del error, que puede definirse como la diferencia entre un resultado individual y el valor verdadero. Comunicando la incertidumbre se pretende proporcionar un mayor nivel de confianza en la validez del resultado comunicado.

Las contribuciones a la incertidumbre de los datos son numerosas y se describen detalladamente en las Tablas 1 y 2. En una situación ideal la evaluación de la incertidumbre exige una comprensión y estimación de las contribuciones a la incertidumbre de cada una de las actividades de que consta el proceso de medición.

2. IDENTIFICACIÓN DE LAS FUENTES DE INCERTIDUMBRE

En general, la incertidumbre de las mediciones está formada por numerosos componentes, que tienen su origen en las actividades relacionadas con la muestra. La incertidumbre de un resultado analítico se ve influida por tres fases principales de determinación:

- Operaciones externas: muestreo (S_S), envasado, transporte y almacenamiento de muestras¹;
- Preparación de la porción de ensayo: subdivisión, preparación y procesamiento de la muestra (S_{Sp});
- Análisis (S_A): extracción, limpieza, evaporación, derivatización, determinación instrumental.²

La incertidumbre estándar (S_{Res}) y relativa (CV_L) combinadas pueden calcularse según la ley de propagación de errores:

$$S_{Res} = \sqrt{S_S^2 + (S_{Sp}^2 + S_A^2)} ; S_{Res} = \sqrt{S_S^2 + S_L^2} \quad (1)$$

¹ El envasado, transporte, almacenado y preparación de las muestras para el laboratorio pueden tener una influencia importante en los residuos detectados, pero con frecuencia su contribución a la incertidumbre no puede cuantificarse en base a la información disponible. Ejemplos de tales errores son la selección de la posición de la muestra, el tiempo de muestreo, el etiquetado incorrecto, la descomposición de analitos o la contaminación de la muestra.

² Si el resultado se ha corregido para la recuperación, se incorporará la incertidumbre asociada a dicha corrección.

Si se analiza la muestra completa el residuo medio sigue siendo el mismo y la ecuación puede escribirse como se indica a continuación:

$$CV_{Re,s} = \sqrt{CV_S^2 + CV_L^2} \text{ and } CV_{L=} = \sqrt{CV_{Sp}^2 + CV_A^2} \quad (2)$$

Donde CV_L es la incertidumbre relativa de la fase de laboratorio de la determinación, que puede derivarse de la subdivisión, preparación y elaboración de la muestra, así como de las fases de análisis.

Deberá observarse que normalmente solo se exige a un laboratorio que estime la incertidumbre relacionada con aquellos procesos sobre los que ejerce un control, esto es, solo aquellos procesos que tienen lugar en el laboratorio si el muestreo no es responsabilidad del personal del mismo.

2.1 ERRORES EN MEDICIONES ANALÍTICAS

En la mayoría de las mediciones podemos distinguir entre tres tipos de errores: generales, aleatorios y sistemáticos.

Los errores generales guardan relación con los errores no intencionados/impredecibles al generar el resultado analítico. Los errores de este tipo invalidan la medición. Los procedimientos de garantía de calidad de los laboratorios deben minimizar este tipo de errores. No es posible ni deseable evaluar estadísticamente e incluir los errores generales en la estimación de la incertidumbre. En este documento no es necesario prestarles más atención.

Los errores aleatorios se hallan presentes en todas las mediciones y hacen que los resultados duplicados recaigan a ambos lados del valor medio. El error aleatorio de una medición no puede compensarse, pero, si se incrementa el número de observaciones y se capacita al analista, se pueden reducir los efectos.

Los errores sistemáticos ocurren en la mayoría de los experimentos, pero sus efectos son bastante diferentes. La suma de todos los errores sistemáticos en un experimento se conoce como sesgo. Como sobre un gran número de mediciones su suma no es cero, los errores sistemáticos individuales no pueden ser detectados directamente repitiendo los análisis. El problema de los errores sistemáticos es que pueden pasar inadvertidos si no se toman las precauciones adecuadas. En la práctica, los errores sistemáticos en un análisis solamente pueden ser identificados si la técnica analítica se aplica a un material de referencia, la muestra es analizada por otro analista o preferiblemente en otro laboratorio, o analizando de nuevo la muestra mediante otro método analítico. Sin embargo, el material de referencia solo reúne las condiciones ideales para determinar el sesgo del método si coincide idénticamente desde el punto de vista de analito, matriz y concentración. El sesgo de un método también puede investigarse por estudios de recuperación. Sin embargo, los estudios de recuperación aprecian solamente los efectos del análisis (S_A) y no son aplicables necesariamente a las muestras añadidas de forma natural o a componentes del sesgo que pueden ser introducidos antes del paso analítico. En el análisis de plaguicidas normalmente no se corrigen los resultados para la recuperación, pero deberían corregirse si la recuperación media se aparta significativamente del 100%. Si el resultado se ha corregido en cuanto a recuperación, la incertidumbre asociada a la recuperación deberá incorporarse a la estimación de la incertidumbre de la medición.

En las Tablas 1 y 2 se dan algunos ejemplos que son fuente de error. Debe observarse que no todas las fuentes que se mencionan tienen que ser evaluadas en la estimación de la incertidumbre. Algunas fuentes ya están incorporadas en la incertidumbre general, mientras que otras son insignificantes y pueden descartarse. No obstante, es importante reconocer y apreciar todas las fuentes antes de suprimirlas. Se puede obtener más información en los documentos publicados³⁴.

³ Ambrus A. Reliability of residue data (Fiabilidad de los datos de residuos), Accred. Qual. Assur. 9, pp. 288-304. 2004

⁴ EURACHEM Guide to Quantifying Uncertainty in Analytical Measurements (Guía para Cuantificar la Incertidumbre en las Mediciones Analíticas), 2ª ed. 1999, <http://www.measurementuncertainty.org>

Cuadro 1: Fuentes de error en la preparación de la porción de prueba

| | Fuentes de errores sistemáticos | Fuentes de errores aleatorios |
|--|--|--|
| Preparación de la muestra | La porción de muestra por analizar (muestra analítica) puede elegirse incorrectamente | La muestra analítica está en contacto con otras porciones de la muestra y es contaminada por ésta |
| | | El enjuagado y lavado se efectúan en distinta medida; tallos y piedras pueden eliminarse diferentemente |
| Procesamiento de la muestra (S _{Sp}) | Descomposición del analito durante el procesamiento de la muestra, contaminación cruzada de las muestras | Falta de homogeneidad del analito en unidades individuales de la muestra analítica |
| | | Falta de homogeneidad del analito en la muestra analítica molida/picada |
| | | Variación de temperatura durante el proceso de homogenización |
| | | La textura (madurez) de los materiales de la planta afecta a la eficiencia del proceso de homogenización |

Cuadro 2: Fuentes de errores en el análisis (S_A):

| | Fuentes de errores sistemáticos | Fuentes de errores aleatorios |
|-----------------------------------|--|--|
| Extracción / limpieza | Recuperación incompleta del analito | Variación de la composición (p.ej. contenido de agua, grasa y de azúcar) de los materiales de muestra tomados de un producto |
| | Interferencia de materiales extraídos simultáneamente (carga del adsorbente) | Temperatura y composición de la muestra/matriz soluble |
| Determinación cuantitativa | Interferencia de los compuestos extraídos simultáneamente | Variación del volumen nominal de los mecanismos dentro de los intervalos de tolerancia permitidos |
| | Pureza incorrecta del patrón analítico | Precisión y linealidad de balances |
| | Mediciones desviadas del peso/volumen | Reacciones de derivación incompletas y variables |
| | Sesgo del operador al leer instrumentos y equipo análogos | Cambio de las condiciones del entorno-laboratorio durante el análisis |
| | Determinación de sustancia que no es originaria de la muestra (p.ej. contaminación del material de envasado) | Condiciones de detección, cromatográficas y de inyección variables, (efecto matriz, inactividad del sistema, respuesta del detector, variación de señal a ruido, etc.) |
| | Determinación de sustancia que difiere de la definición de residuo | Efectos del operador (falta de atención) |
| | Calibración desviada | Calibración |

3. PROCEDIMIENTOS PARA ESTIMAR LA INCERTIDUMBRE DE LA MEDICIÓN

A pesar de que los laboratorios disponen de una serie de opciones para calcular la incertidumbre de la medición, existen dos procedimientos denominados «bottom up» y «top down»⁵, que son los más comúnmente utilizados.

El método bottom-up:

El método bottom up o método de componente por componente incorpora un proceso en base a la actividad por el cual el analista descompone todas las operaciones analíticas en actividades primarias. Seguidamente se combinan o agrupan en actividades comunes y se hace una estimación de su contribución al valor combinado de incertidumbre del proceso de medición. Este método puede ser muy laborioso y exige un conocimiento exacto de todo el proceso analítico. La ventaja para el analista es que este método proporciona una clara comprensión de las actividades analíticas que suponen una importante contribución a la incertidumbre de la medición y que por consiguiente pueden asignarse como puntos críticos de control para reducir o dirigir la incertidumbre de la medición en las aplicaciones futuras del método.

El método top-down:

El método top down está basado en la validación del método y datos de precisión a largo plazo derivados de muestras de control del laboratorio, resultados de ensayos de aptitud, datos bibliográficos publicados y/o ensayos de colaboración entre laboratorios. Las estimaciones de la incertidumbre basadas en estudios entre laboratorios también pueden tomar en consideración la variabilidad de los datos entre laboratorios y proporcionar la estimación más fiable del rendimiento del método y de la incertidumbre asociada a su aplicación. Sin embargo, es importante reconocer que los estudios de colaboración están diseñados para evaluar el rendimiento de un método específico y de los laboratorios participantes. Normalmente no evalúan la imprecisión que se debe a la preparación o el procesamiento de la muestra ya que las muestras tienden a ser altamente homogeneizadas.

Los laboratorios analíticos para residuos de plaguicidas buscan normalmente más de 200 residuos en numerosos productos que dan lugar a un número prácticamente infinito de combinaciones. Por tanto, se recomienda que para estimar la incertidumbre asociada a los procedimientos para residuos múltiples, los laboratorios utilicen una gama de analitos seleccionados convenientemente y matrices muestra que representen los residuos y los productos por analizar desde el punto de vista de las propiedades fisicoquímicas y la composición según las partes pertinentes de las Directrices Revisadas sobre Buenas Prácticas de Laboratorio en lugar de establecer la incertidumbre para cada combinación de método/analito/matriz. La selección de una gama representativa de analitos y matrices para proporcionar una estimación de la incertidumbre debería fundamentarse en datos y estudios de validación sobre la combinación elegida de matriz/analito.

En resumen, los laboratorios deben utilizar o bien sus propios datos de precisión a largo plazo o el procedimiento basado en la actividad (cálculo de componente por componente) para establecer y refinar los datos de la incertidumbre.

En ciertas situaciones puede ser también conveniente estimar la contribución de la incertidumbre debido a la variabilidad de la muestra. Ello requiere una comprensión de la variabilidad del analito dentro del lote de muestra y ni el laboratorio ni el analista tienen fácil acceso a la misma. Los valores obtenidos del análisis estadístico de más de 8500 datos de residuos (Tabla 4) proporcionan actualmente la mejor estimación¹. Estas estimaciones pueden incorporarse al valor combinado de la incertidumbre.

Del mismo modo, puede ser necesario tomar en consideración la estabilidad de los analitos durante el almacenamiento y procesamiento de la muestra si es posible que ello dé lugar a variabilidad de analitos entre analistas y laboratorios.

3.1 ESTIMACIONES DE LA INCERTIDUMBRE DE LOS RESULTADOS QUE COMPRENDE EL ANÁLISIS DE COMPONENTES MÚLTIPLES

La estimación de la incertidumbre de los resultados para residuos de componentes múltiples que tiene su origen en la aplicación de mezclas técnicas que incluyen isómeros estructurales y ópticos, metabolitos y

⁵ Ambrus A and Soboleva E. Contribution of sampling to the variability of residue data (*Contribución del muestreo a la variabilidad de los datos de residuos*), JAOAC. 87, 1368-1379, 2004.

otros productos de descomposición puede exigir un método diferente, especialmente cuando el LMR se ha establecido para la suma de todos o algunos de los residuos de los componentes. La evaluación de los errores aleatorios y sistemáticos de los resultados a partir de las mediciones de puntos culminantes múltiples se explica detalladamente en una publicación reciente⁶.

4. VALORES DE REFERENCIA PARA INCERTIDUMBRES ACEPTABLES

El establecimiento de la desviación estándar de una serie de ensayos realizados por un solo laboratorio, como una medida de la incertidumbre estándar, exige los resultados de un gran número de datos, que no siempre se encuentran disponibles. Sin embargo, para cantidades más pequeñas de datos la desviación estándar real puede calcularse como se indica a continuación:

Dependiendo del número de observaciones (n), la relación de las desviaciones estándar verdaderas (σ), las desviaciones estándar calculadas (S) y la gama esperada del valor medio (\bar{x}) en el 95% de probabilidad se ilustran en la Tabla 3. El factor de multiplicación, f, proporciona el enlace entre los valores estimados y verdaderos como la función del número de mediciones.

Tabla 3 Los valores de f para el cálculo de gamas esperadas de desviación estándar y valores medios

| N | $S_{\min}=f_1\sigma$ | $S_{\max}=f_2\sigma$ | $\bar{x} = \pm f_3 S$ |
|-----|----------------------|----------------------|-----------------------|
| | f_1 | f_2 | f_3 |
| 5 | 0,35 | 1,67 | 1,24 |
| 7 | 0,45 | 1,55 | 0,92 |
| 15 | 0,63 | 1,37 | 0,55 |
| 31 | 0,75 | 1,25 | 0,37 |
| 61 | 0,82 | 1,18 | 0,26 |
| 121 | 0,87 | 1,13 | 0,18 |

Por ejemplo: la repetibilidad de las operaciones de laboratorio, CV_L , se determinó a partir de 7 porciones de ensayo extraídas de una muestra homogeneizada que contenía residuos añadidos. El promedio de residuo hallado fue de 0,75 mg/kg con una desviación estándar de 0,2 mg/kg. Puede esperarse que el residuo real de la muestra procesada oscile entre $0,75 \pm 1,24 * 0,2 = 0,75 \pm 0,248$ mg/kg, mientras que la verdadera incertidumbre de los resultados de medición se encontrará probablemente entre 0,0696 ($0,2 * 0,35$) y 0,334 ($0,2 * 1,67$) mg/kg en el 95% de los casos.

Los valores de referencia para la incertidumbre estándar, que figuran en la Tabla 4, se basan en un gran número de datos y pueden utilizarse para apreciar la realidad de la incertidumbre estimada en un laboratorio con el fin de evitar un valor alto o bajo no razonable.

⁶ Soboleva E., Ambrus A., Jarju O., Estimation of uncertainty of analytical results based on multiple peaks (*Estimación de la incertidumbre de los resultados analíticos a partir de puntos culminantes múltiples*), J. Chromatogr. A. 1029. 2004, 161-166.

Tabla 4. Incertidumbres típicas esperadas de las etapas principales del muestreo y análisis de residuos de plaguicidas

| Procedimiento | Incertidumbre relativa | Observaciones |
|--|---|--|
| Muestreo de productos de origen vegetal. Refleja la variación de los residuos por término medio en muestras compuestas tomadas de un lote aleatoriamente. No incorpora los errores de los procedimientos de seguimiento. | Productos medios y pequeños. (Tamaño muestra ≥ 10) ^a : 26-30% ^b | Para probar el cumplimiento del LMR, la incertidumbre del muestreo se define como 0, ya que los LMR hacen referencia a los residuos por término medio en muestras a granel. |
| | Productos grandes. (Tamaño muestra ≥ 5) ^a : 36-40% ^b | |
| Muestreo de productos de origen animal | La relación entre el número de muestra(s) a tomar para detectar un porcentaje especificado de violación (β_p) con una probabilidad dada (β_t), se describe por ^a : $1-\beta_t = (1-\beta_p)^n$ | Las muestras primarias deben seleccionarse aleatoriamente a partir del lote completo. |
| Procesamiento de la muestra Incluye la operación física realizada para homogeneizar la muestra analítica y el submuestreo, pero excluye la descomposición y evaporación de analitos. | Varía en gran medida dependiendo de la matriz de muestra y el equipo. No puede darse ningún valor típico. Los analistas tienen que intentar mantenerlos ^c por debajo del 8-10%. | Puede verse influido por el equipo utilizado para picar/homogeneizar la muestra y la matriz de muestra, pero es independiente del analito. |
| Análisis Incluye todos los procedimientos realizados desde el punto de fijar las porciones de prueba. | Dentro de la reproductibilidad de laboratorio: 16-53% para concentraciones de 1µg/kg a 1 mg/kg ^c . La media entre reproductibilidad de laboratorios dentro de 0,001-10 mg/kg: 25% ^d | El CV _A típico puede determinarse adecuadamente partiendo de estudios de recuperación realizados con varias combinaciones de plaguicidas -productos en días diferentes y durante el uso del método. |

Notas:

- (a) Métodos de Muestreo Recomendados para la Determinación de Residuos de Plaguicidas a Efectos del Cumplimiento de los LMR (CAC/GL 38-1999).
- (b) Ambrus A y Soboleva E. Contribution of sampling to the variability of residue data (Contribución del muestreo a la variabilidad de los datos de residuos), JAOAC. 87, 1368-1379, 2004.
- (c) Directrices sobre Buenas Prácticas de Laboratorio en el Análisis de Residuos (CAC-GL 40-1993, Rev.1 – 2003).
- (d) Alder L., Korth W., Patey A., van der Schee y Schoeneweis S., Estimation of Measurement Uncertainty in Pesticide Residue Analysis (Estimación de la Incertidumbre de la Medición en el Análisis de Residuos de Plaguicidas), J. AOAC International, 84, 1569-1578, 2001

Además de las incertidumbres estimadas por laboratorios individuales, las autoridades de control y demás gestores de riesgos pueden decidir sobre una incertidumbre expandida por defecto de las mediciones que puede utilizarse para estimar el cumplimiento de los LMR (véase la sección 5) a partir de valores de reproductibilidad entre laboratorios. Por ejemplo, una incertidumbre expandida del 50% para CV_L se considera que es un valor por defecto razonable.

5. EMPLEO DE LA INFORMACIÓN SOBRE LA INCERTIDUMBRE

Si es necesario el resultado se comunicará junto con la incertidumbre expandida, U , del modo siguiente:

Resultado = $x \pm U$ (unidades)

La incertidumbre expandida, U , puede calcularse a partir de la incertidumbre tipo (S_{Res}) combinada con un factor de cobertura de 2 tal como recomienda EURACHEM o con el valor t Student para el nivel de fiabilidad requerido (normalmente el 95%) donde el grado efectivo de libertad es inferior a 20. Los cálculos respectivos para la incertidumbre expandida son los siguientes:

$$U = 2S_{Res} \quad \text{o} \quad U = t_{v,0.95}S_{Res} \quad (3)$$

El valor numérico de los resultados comunicados debe seguir la norma general de que los últimos dígitos pueden ser variables. Los resultados sólo deben redondearse si se cita el resultado final, ya que el redondeo en los estadios iniciales de cálculo puede introducir desviaciones innecesarias en los valores calculados.

A efectos de explicación, se supone que se comunica para una muestra dada la mejor estimación del contenido de residuos. La manera de interpretar los resultados depende de la finalidad del ensayo. Entre los motivos frecuentes se encuentran la comprobación del cumplimiento del LMR nacional y la certificación de cumplimiento de un LMR del Codex correspondiente a un producto para exportación.

5.1 Ensayos sobre el cumplimiento de un LMR

El gráfico 1 muestra cómo pueden presentarse los resultados de un ensayo en cuanto al valor medido del residuo, el intervalo de incertidumbre correspondiente y el LMR.

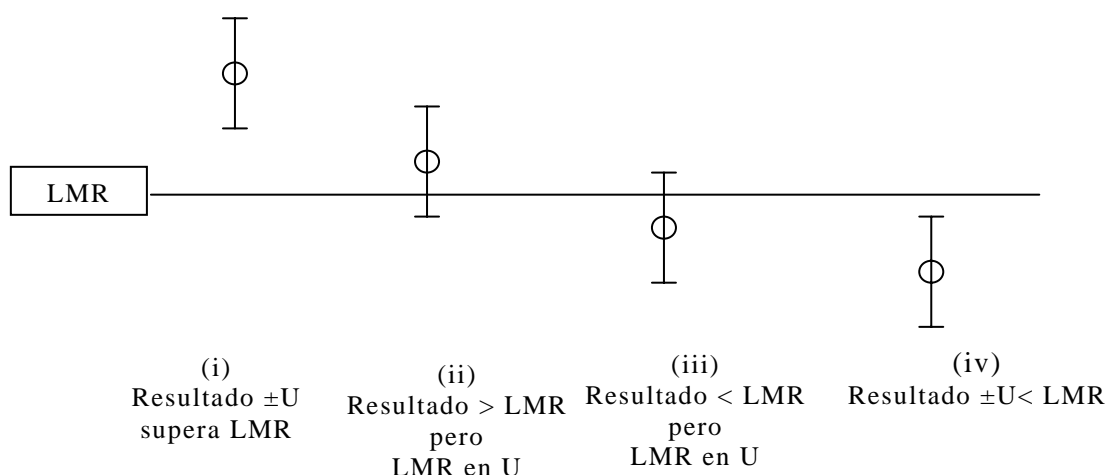


Gráfico 1. Ilustración de la relación entre el valor medido, la incertidumbre esperada y el LMR

Situación (i)

El resultado analítico delimitado por los puntos extremos de la incertidumbre en la medición es mayor que el LMR. El resultado indica que el residuo hallado en el lote de la muestra supera el LMR.

Situación (ii)

El resultado del análisis es mayor que el LMR y el extremo inferior de la incertidumbre en la medición es menor que el LMR.

Situación (iii)

El resultado del análisis es menor que el LMR y el extremo superior de la incertidumbre en la medición es mayor que el LMR.

Situación (iv)

El resultado analítico delimitado por los puntos extremos expandidos de la incertidumbre en la medición es menor que el LMR.

5.2 Contexto para la decisión

Las situaciones ilustradas en el gráfico 1 tienen importancia para los productos de origen vegetal. La coincidencia de los residuos con los LMR en el caso de los productos de origen animal debería decidirse tras la elaboración de planes de muestreo basados en estadísticas libres de distribución y en los ejemplos que figuran en el documento sobre Métodos de Muestreo Recomendados para la Determinación de Residuos de Plaguicidas a Efectos del Cumplimiento de los LMR (CAC-GL 33 – 1999).

Dado que los residuos en cada muestra que se ajuste al tamaño y masa mínimos de la muestra especificados en los Métodos de Muestreo del Codex deberían ajustarse al LMR, la incertidumbre expandida debería calcularse utilizando S_L de la ecuación 1 como $U = kS_L$ donde $S_L = CV_L * \text{residuo}$.

La toma de decisiones en la Situación i) queda clara. Con el fin de evitar una extensa explicación de la incertidumbre que afecte a la eficacia del análisis destinado a comprobar el cumplimiento del LMR a nivel nacional en mercancías de producción local o de importación, el laboratorio puede notificar los resultados, dado que la muestra contiene «no menos de “x – U” residuos». Así se cumple el requisito de que se haya superado el LMR más allá de toda duda razonable en caso de impugnación de los resultados, teniendo en cuenta la medición de la incertidumbre.

En la Situación iv) la muestra es claramente conforme con el LMR.

En las situaciones ii) y iii) no se puede concluir que se haya superado el LMR o que éste sea conforme sin duda razonable. Las medidas de las instancias decisorias pueden requerir un mayor examen, como se expone más abajo. Las implicaciones de las situaciones ii) y iii) dependerán de las prácticas nacionales y pueden tener una repercusión considerable en la aceptación de los envíos comerciales. La distribución de productos en los mercados nacionales o en el comercio internacional cuando los resultados de los análisis correspondan a las situaciones ii) y iii) se debería llevar a cabo con prudencia. Por ejemplo, al certificar productos para la exportación, puede ser desaconsejable exportar remesas cuyos resultados en relación con los residuos correspondan a las situaciones ii) y iii). Para los países que importen productos con niveles de residuos correspondientes a la situación ii), puede ser difícil verificar la conformidad con el LMR con un nivel aceptable de fiabilidad. Generalmente no cabe que la situación iii) conduzca a la adopción de medidas por la parte importadora.

Glosario de los términos utilizados en el texto^a

| | |
|----------------------------------|---|
| En blanco (muestra, reactivo) | <p>i) Material (una muestra o una porción o extracto de una muestra) de la que se sabe que no contiene niveles detectables del analito buscado. También se conoce como matriz vacía.</p> <p>ii) Un análisis completo realizado utilizando solo los disolventes y reactivos sin materiales de la muestra (se puede sustituir la muestra por agua para que el análisis sea realista). Conocido también como ensayo con solución testigo o procedimiento en vacío.</p> |
| Incertidumbre estándar combinada | Para un resultado de medición, y, la incertidumbre total, $u_c(y)$ es una desviación estándar estimada igual a la raíz cuadrada positiva de la varianza total obtenida combinando todos los componentes de la incertidumbre utilizando la ley de propagación de la incertidumbre (ley de propagación de errores) |
| Contaminación | Introducción involuntaria del analito en una muestra, extracto, solución estándar interna, etc., por cualquier camino y en cualquier fase durante el muestreo o el análisis. |
| Definición del residuo | La definición de un residuo es aquella combinación del plaguicida y sus metabolitos, derivados y compuestos afines a la que se aplica el LMR o que se utiliza para la evaluación de la exposición dietética. |

| | |
|------------------------------------|---|
| Sistema de determinación | Cualquier sistema utilizado par detectar y determinar la concentración o la masa del analito. Por ejemplo, GC-FPD, LC-MS/MS, LC con derivatización post-columna, ELISA, TLC con densitometría o bioensayo. |
| Nivel | En este documento, hace referencia a la concentración (p. ej. mg/kg, µg/ml) o la cantidad (p. ej. ng, pg). |
| Lote | Una cantidad de un material alimenticio entregado en un momento dado y del que el funcionario encargado del muestreo supone o sabe que posee rasgos uniformes, tales como el origen, el productor, la variedad, el envasador, la clase de envasado, las marcas, el expedidor y otros. |
| Efecto matriz | Una influencia de uno o más componentes de la muestra sin detectar sobre la medición de la concentración o la masa del analito. La respuesta de algunos sistemas de determinación (p. ej.: GC, LC-MS, ELISA) ante determinados analitos posiblemente se vea afectada por la presencia de materias coextractivas procedentes de la muestra (matriz). |
| Procedimiento en blanco | Véase «en blanco». |
| Reactivo en blanco | Véase «en blanco». |
| Respuesta | El resultado absoluto o relativo señalado desde el detector en presencia del analito. |
| Adición | Adición del analito a efectos de determinación de la recuperación o adición estándar. |
| Incertidumbre estándar | Expresada como la desviación estándar de un componente de la incertidumbre. |
| Unidad (como parte de una muestra) | Un fruto, una hortaliza, un animal, un grano de cereal, una lata, etc. Por ejemplo, una manzana, un chuletón, un grano de trigo, una lata de sopa de tomate. |
| Residuo en infracción | Un residuo que supera el LMR o es ilegal por cualquier otra razón. |

Nota a). Las definiciones se basan en las referencias siguientes⁷⁸⁹¹⁰. En las Directrices Revisadas sobre Buenas Prácticas de Laboratorio en el Análisis de Residuos¹¹ figuran más definiciones.

⁷ EURACHEM (2000) EURACHEM/CITAC. Guide to Quantifying Uncertainty in Analytical Measurements (Guía para Cuantificar la Incertidumbre en las Mediciones Analíticas), 2ª ed., <http://www.measurementuncertainty.org>

⁸ Secretaría del Codex. Métodos de Muestreo Recomendados para la Determinación de Residuos de Plaguicidas a Efectos del Cumplimiento de los LMR, ftp://ftp.fao.org/codex/standard/es/CXG_033s.pdf.

⁹ Willetts P, Wood R (1998) Accred Qual Assur 3: 231-236.

¹⁰ International Vocabulary of basic and general terms in Metrology (Vocabulario Internacional de Términos Básicos y Generales de Metrología), Ginebra, 1993.

¹¹ Informe de la 35ª reunión del CCPR, Apéndice VI.