

COMISIÓN DEL CODEX ALIMENTARIUS



Organización de las Naciones
Unidas para la Alimentación
y la Agricultura



Organización
Mundial de la Salud

S

Viale delle Terme di Caracalla, 00153 Roma, Italia - Tel: (+39) 06 57051 - Correo electrónico: codex@fao.org - www.codexalimentarius.org

Tema 7 del programa

CX/PR 24/55/6

Abril de 2024

PROGRAMA CONJUNTO FAO/OMS SOBRE NORMAS ALIMENTARIAS

COMITÉ DEL CODEX SOBRE RESIDUOS DE PLAGUICIDAS

Quincuagésima quinta reunión

Chengdu (provincia de Sichuan, República Popular China)

3 - 8 de junio de 2023

DIRECTRICES PARA REALIZAR UN SEGUIMIENTO DE LA PUREZA Y LA ESTABILIDAD DEL MATERIAL DE REFERENCIA Y SOLUCIONES MADRE DE PLAGUICIDAS CONEXAS DURANTE EL ALMACENAMIENTO PROLONGADO

(En el trámite 4)

(Preparado por el Grupo de trabajo electrónico bajo la Presidencia de la India y Copresidencia de la Argentina y Singapur)

Los miembros y observadores del Codex que deseen presentar observaciones en el trámite 3 sobre las directrices que se presentan en el Apéndice I deberán presentarlas como se indica en la carta circular CL 2024/45-PR, disponible en la página web del Codex¹

ANTECEDENTES

1. El Comité del Codex sobre Residuos de Plaguicidas (CCPR), en su 51.^a reunión (2019)² examinó una solicitud adicional relacionada con la vida útil del material de referencia certificado (MRC) formulada por algunas delegaciones del modo siguiente:
 - El MRC se utilizaba para muchos fines, como, por ejemplo, buenas prácticas agrícolas (BPA), datos de ensayos de campo supervisados, seguimiento de muestras de importación/exportación, etc.
 - La mayoría del MRC se mantiene estable después de su período de caducidad mencionado en su certificado de análisis (CdA).
 - La restricción del uso del MRC después de la fecha de caducidad daba lugar a altos costos recurrentes para los laboratorios, por lo cual debía examinarse la incorporación de orientación para realizar un seguimiento de la pureza del MRC de plaguicidas de múltiples clases durante el almacenamiento prolongado.
2. El CCPR, en su 51.^a reunión, decidió solicitar a la Argentina y la India que preparasen un documento de debate sobre el seguimiento de la pureza y la estabilidad del MRC de plaguicidas de múltiples clases durante el almacenamiento prolongado, con el fin de examinarlo en la 52.^a reunión del CCPR.
3. En la 52.^a reunión del CCPR (2021)³, la India presentó el tema en nombre de la Argentina y recordó al CCPR los antecedentes para el trabajo, el procedimiento de trabajo seguido en el desarrollo del documento de debate y los aspectos principales examinados en el documento. La Delegación informó al CCPR de que era necesario seguir

¹ Página web del Codex/cartas circulares:
<http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/resources/circular-letters/es/>.

Página web del Codex/CCPR/cartas circulares:
<https://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/committees/committee-detail/related-circular-letters/es/?committee=CCPR>

² REP19/PR51, párrs. 182-184 y 186

³ REP21/PR52, párrs. 198- 201

trabajando en este tema y recomendó que se estableciera un grupo de trabajo electrónico (GTE) para desarrollar más el documento de debate, con el fin de que el CCPR lo sometiera a examen en su 53.^a reunión.

4. En la 53.^a reunión del CCPR (2022)⁴, la India, en calidad de Presidente del GTE y en nombre de los copresidentes Irán y la Argentina, presentó el tema y recordó la solicitud relativa a la restricción del uso del MRC después de la fecha de caducidad que da lugar a altos costos recurrentes para los laboratorios y la perturbación del comercio y, por consiguiente, la necesidad de una orientación armonizada para realizar un seguimiento de la pureza y la estabilidad del MRC de plaguicidas de múltiples clases durante el almacenamiento prolongado. La orientación permitiría utilizar el MRC después de la fecha de caducidad cuando la verificación se realizara de acuerdo con la orientación internacional proporcionada por el Codex. El uso de MRC caducado con pureza verificada tendría una repercusión económica debido al ahorro de los costos de adquisición de MRC reciente, especialmente en los países en desarrollo.
5. Teniendo en cuenta las observaciones recibidas de México, Alemania, Estados Unidos de América, Uruguay, Tailandia, Chile, China, Canadá, Mauricio y el Instituto de Tecnólogos de Alimentos (IFT) durante los debates del GTE, el documento de debate fue revisado para destacar la pertinencia y el objetivo más claramente, centrando el ámbito de aplicación de las directrices en el material de referencia (MR) que tiene una pureza conocida especificada por el productor de material de referencia (PMR) en el certificado de análisis (CdA). También se tomaron en consideración las observaciones recibidas a la carta circular CL 2023/38-PR de Brasil, Canadá, Chile, Cuba, Egipto, Ghana, Indonesia, Iraq, Japón, Kenya, Arabia Saudita, Singapur, Uruguay, Estados Unidos de América, Unión Europea, China, Filipinas, Perú, República de Tanzania, Corea del Sur, Ecuador, Guatemala, AgroCare Latinoamérica y la Comisión Internacional para Métodos Uniformes de Análisis de Azúcar (ICUMSA).
6. En la 54.^a reunión del CCPR (2023), la India en calidad de Presidente del GTE y el GT que se reunió durante la sesión establecido por el CCPR y también en nombre de la Argentina e Irán, en calidad de copresidentes, presentó el tema, recordó los antecedentes del trabajo y el mandato del GTE, explicó el procedimiento de trabajo y resumió los puntos clave de debate, las conclusiones y las recomendaciones del GTE. Al destacar la importancia de estas directrices, la Presidencia enfatizó que tales directrices permitirían un uso prolongado del MR que es estable con pureza aceptable después de su fecha de caducidad especificada por el PMR para realizar un sólido análisis de los residuos.
7. Tras las deliberaciones detalladas sobre el trabajo propuesto mantenidas por el CCPR, durante la 54.^a reunión, el CCPR acordó restablecer al GTE bajo la Presidencia de la India y la Copresidencia de Singapur y la Argentina para⁵:
 - i. desarrollar los procedimientos de orientación para realizar un seguimiento de la pureza y la estabilidad del material de referencia de plaguicidas de múltiples clases y sus soluciones madre durante el almacenamiento prolongado, sobre la base del esbozo proporcionado en CX/PR 23/54/14, Apéndice III y tomando en consideración las observaciones presentadas en respuesta a la carta circular CL 2023/38-PR, y
 - ii. presentar el informe del GTE y los procedimientos de orientación propuestos a la Secretaría del Codex para su distribución y formulación de observaciones en el trámite 3, y consideración por el CCPR en su 55.^a reunión (2024).

PROCEDIMIENTO DE TRABAJO

8. Sobre la base del esbozo del nuevo trabajo proporcionado en CX/PR 23/54/14, Apéndice III y teniendo en cuenta las observaciones presentadas en respuesta a la carta circular CL 2023/38-PR y durante la 54.^a reunión del CCPR, el Presidente y los copresidentes del GTE prepararon un proyecto del documento de orientación para realizar un seguimiento de la pureza y la estabilidad del material de referencia de plaguicidas de múltiples clases y sus soluciones madre durante el almacenamiento prolongado y lo distribuyeron en el foro del Codex invitando a los miembros del GTE a formular observaciones. Durante la primera ronda, se recibieron observaciones de Singapur, Canadá, Chile, Tailandia, Estados Unidos de América (EE. UU.), Uruguay y el Instituto de Tecnólogos de Alimentos (IFT). En general, los miembros del GTE apoyaron la elaboración de las directrices.
9. Con base en las observaciones, el documento fue revisado para mejorar el protocolo analítico para una mejor

⁴ REP22/PR53, párrs. 235- 242

⁵ REP23/PR54, párrs. 254- 259

comprensión y claridad, y fue cargado por la Presidencia del GTE invitando a formular la segunda ronda de observaciones a los miembros y observadores del GTE. En la segunda ronda presentaron sus observaciones en el foro Canadá, Alemania, Uruguay, Estados Unidos de América y China.

10. El documento tal como fue revisado por el GTE se presenta en el Apéndice I: Directrices para realizar un seguimiento de la pureza y la estabilidad del material de referencia y las soluciones madre de plaguicidas conexas durante el almacenamiento prolongado; Anexo para las definiciones; Anexo II que presenta la lista de participantes.

PUNTOS CLAVE DE DEBATE

11. A continuación, figuran los puntos clave de debate basados en las observaciones recibidas en la 54.^a reunión del CCPR y durante las dos rondas de distribución del documento en el GTE.
 1. Precisar y ampliar el ámbito de aplicación de las directrices incorporando en el documento de directrices las soluciones madre.
 2. Armonizar los criterios de aceptabilidad para la diferencia de pureza entre el MR caducado y no caducado según las directrices de SANTE.
 3. Excluir del protocolo analítico los criterios de los ensayos de aptitud para realizar un seguimiento de la pureza y la estabilidad del MR.
 4. El seguimiento de la pureza y la estabilidad del MR y las soluciones madre conexas puede prolongarse hasta 10 años (según SANTE) siempre que el MR y las soluciones madre sigan conservando los criterios de aceptabilidad.
 5. El MR y las soluciones madre deben almacenarse a temperaturas bajo cero en el congelador. Si un laboratorio mantiene condiciones de almacenamiento más protectoras que las recomendadas por el PMR (es decir, temperatura más baja que la recomendada sin estar expuesto a la luz y a la humedad, etc.), el grado de deterioro del MR se reduce considerablemente siempre que esas condiciones no contradigan las condiciones indicadas en la hoja de información del producto por el PMR.
 6. Cuando la exposición del MR y las soluciones madre a altas temperaturas y luz sea realmente necesaria debe ser lo más breve posible.
 7. Se debe llevar el registro diario de las condiciones de almacenamiento (temperatura) y la fecha de uso del MR.
 8. La solución madre del MR debe estar primero a temperatura ambiente antes de abrirla para realizar el trabajo analítico. También debe registrarse la temperatura ambiente a la que se abre el frasco del MR.
 9. El criterio aceptable para las mediciones repetidas se ha incluido como porcentaje de la RSD $\leq 10\%$.
 10. La incorporación del uso del patrón interno (sin caducar) en el método II para tener en cuenta cualquier cambio en la respuesta del equipo. La desviación en la relación del área de pico del analito objetivo con respecto al patrón interno debe ser $\leq 10\%$ tal como se indica en el método II.
 11. Para evaluar la estabilidad y la pureza del MR pueden utilizarse detectores generales, como HPLC-DAD/GC con detector FID/LC-MS y GC-MS en modo de barrido completo o los detectores mencionados en la hoja de información del producto/CdA. Los detectores selectivos han sido excluidos de la lista de detectores recomendados para el análisis del MR.

CONCLUSIONES

12. El GTE observó que el apoyo para el documento de directrices era general. El documento de directrices se ha revisado sobre la base de los debates mantenidos en la 54.^a reunión del CCPR y las observaciones recibidas de los miembros del GTE y el foro.
13. Se han propuesto dos métodos (protocolos analíticos) para realizar un seguimiento de la pureza y la estabilidad del MR y su uso después de la fecha de caducidad. Si la pureza y la estabilidad del MR siguen cumpliendo los criterios de aceptabilidad, puede considerarse adecuado para su uso hasta un período máximo de 10 años, siempre que se almacene en las condiciones especificadas en las directrices.

RECOMENDACIONES

14. Se invita al CCPR a:
 - i. examinar las directrices propuestas que se exponen en el Apéndice I y proporcionar observaciones generales y específicas sobre el documento, incluida su preparación para avanzar en el procedimiento de trámites, e
 - ii. identificar problemas o secciones clave del documento que pueden necesitar una mayor consideración o desarrollo para avanzar en la finalización del documento de directrices.

APÉNDICE I

DIRECTRICES PARA REALIZAR UN SEGUIMIENTO DE LA PUREZA Y LA ESTABILIDAD DEL MATERIAL DE REFERENCIA Y SOLUCIONES MADRE DE PLAGUICIDAS CONEXAS DURANTE EL ALMACENAMIENTO PROLONGADO

(Para observaciones en el trámite 3)

PREFACIO

1. Los residuos de plaguicidas en los productos alimenticios se han convertido en una preocupación para el comercio agrícola mundial que ha dado lugar a la aplicación de estrictas normas en materia de plaguicidas. Para controlar las plagas en diferentes productos alimenticios se dispone mundialmente de más de 1 200 plaguicidas. Los análisis de plaguicidas a nivel de trazas en la cadena alimentaria exigen el uso de material de referencia (MR) específico de pureza química conocida, elaborado por los productores de material de referencia (PMR) para garantizar la fiabilidad de los resultados de las pruebas. La determinación exacta de los residuos de plaguicidas en los productos alimenticios es importante para el control de la inocuidad de los alimentos y el establecimiento de LMR de plaguicidas, superando así las barreras comerciales relacionadas. El MR con pureza especificada también es necesario para el análisis cualitativo y cuantitativo exacto de los ingredientes activos de plaguicidas en productos técnicos, formulaciones y soluciones madre.
2. La vida útil limitada, la pureza decreciente y el alto coste recurrente del MR actúan como los impedimentos principales para realizar el análisis regular de los residuos de plaguicidas. Estos problemas se agravan para el análisis de residuos de plaguicidas múltiples por los laboratorios de análisis situados en países en desarrollo, ya que están obligados a asignar una gran parte de sus fondos a la adquisición frecuente de costoso MR. Además, el uso del MR está restringido por las fechas de caducidad especificadas por el PMR en la hoja de información (ya sea el certificado de análisis (CdA) o la hoja de información del producto) que establece el valor de la pureza, la fecha de caducidad y la incertidumbre de la medición del MR. Muchas veces, los laboratorios no pueden permitirse la compra frecuente de MR de alto costo para su trabajo de control de los residuos de plaguicidas.
3. Además, debido a las limitaciones de la cadena de suministro, algunos laboratorios reciben MR con una breve fecha de caducidad indicada en la hoja de información del producto. En tales situaciones, ello obliga a los laboratorios a comprar nuevos patrones y preparar nuevas soluciones madre con más frecuencia de lo necesario. Lo cual conduce a un trabajo adicional insuperable y a un aumento de los costos de laboratorio, especialmente para los compuestos para los que la estabilidad normalmente está bien clara. Además, el envío a los laboratorios de MR por los proveedores aumenta el tiempo para la adquisición (de algunas semanas a meses), lo que en un programa de control de residuos de plaguicidas sostenible crea obstáculos.
4. Mucho MR se mantiene estable incluso después de la fecha de caducidad indicada en la hoja de información del producto sin cambio significativo en la pureza. Algunos estudios^{1, 2, 3} han informado también de que si el MR se almacena en mejores condiciones de almacenamiento que las recomendadas por el fabricante, siempre que esas condiciones no contradigan las indicadas por el PMR en la hoja de información del producto, el MR se mantiene estable durante mucho más tiempo que las fechas de caducidad indicadas por el PMR. Técnicamente se puede permitir que dicho MR se utilice después de su fecha de caducidad si se realizan controles de laboratorio para demostrar que es estable y continúa cumpliendo con los requisitos de pureza. Sin embargo, la falta de datos sobre la pureza y la estabilidad del MR durante el almacenamiento prolongado y la ausencia de procedimientos de orientación para su seguimiento impiden que pueda utilizarse después de la fecha de caducidad.
5. Este documento supone un primer paso para el desarrollo de una orientación integral armonizada que permita a

¹ de Kok, A., de Kroon, M. y Kiedrowska, B. (PO 005 pdf, 2019). Stability of pesticides reference standards and stock solutions Part 1. GC-pesticides NVWA - Netherlands Food and Consumer Product Safety Authority, Laboratory of Food and Feed Safety-Chemistry Laboratory, National Reference Laboratory (NRL) for Pesticide Residues in Food and Feed, Wageningen, The Netherlands.

² de Kok, A., de Kroon, M. y Scholten, J. (PO 006 pdf, 2019). Stability of pesticides reference standards and stock solutions Part 2. LC-pesticides NVWA - Netherlands Food and Consumer Product Safety Authority, Laboratory of Food and Feed Safety-Chemistry Laboratory, National Reference Laboratory (NRL) for Pesticide Residues in Food and Feed, Wageningen, The Netherlands.

³ Sharma, K. K., Tripathy, V., Gautam, R., Gupta, R., Tayade, A., Sharma, K., Yadav, R., Shukla, P., Devi, S., Pandey, P., Singh, G., Kalra, S., Walia, S. (2020). Monitoring of purity of CRMs of multi-class pesticides during prolonged storage before and after expiration. Accreditation Qual. Assur., 25 (10), 89-97. 10.1007/s00769-019-01411-w.

los laboratorios seguir la pureza y la estabilidad del MR de plaguicidas y sus soluciones madre durante el almacenamiento prolongado. El documento proporcionará orientación a los laboratorios acreditados para realizar un seguimiento de la pureza y la estabilidad del MR para su posible uso después de su fecha de caducidad, así como para el uso continuado de soluciones madre que conserven su estabilidad y pureza.

ÁMBITO DE APLICACIÓN Y OBJETIVO

6. La finalidad de este documento es proporcionar un marco que pueda ayudar a los laboratorios a realizar un seguimiento de la pureza y la estabilidad del material de referencia (MR) individual de los plaguicidas durante el almacenamiento prolongado e identificar el MR caducado con pureza y estabilidad persistentes. El criterio general del nuevo trabajo propuesto es realizar un seguimiento y verificar la pureza y la estabilidad del MR individual antes y después de la caducidad mediante sólidos protocolos analíticos para que el material que mantenga su pureza según la hoja de información del producto/el CdA pueda seguir utilizándose como MR válido incluso después de la caducidad. El documento de directrices no contempla la mezcla de patrones. Otro aspecto del trabajo propuesto es realizar un seguimiento de la estabilidad de las soluciones madre utilizadas para el análisis de residuos de plaguicidas para que las soluciones que sigan siendo válidas puedan utilizarse para la determinación exacta y confiable de los niveles de residuos de plaguicidas.
7. Este documento es aplicable al material de referencia (MR) de plaguicidas y sus soluciones madre individuales de pureza conocida especificada por un productor de material de referencia (PMR).
8. Estas directrices permitirán a los laboratorios de residuos de plaguicidas superar las deficiencias asociadas con el MR y utilizarlo después de su fecha de caducidad mencionada en la hoja de información del producto. Después de la fecha de caducidad, el MR que mantenga la pureza especificada en la hoja de información del producto puede utilizarse como MR o como material de control de calidad (MCC) para el análisis de plaguicidas, siempre que se almacene en las condiciones especificadas en las directrices.
9. Las directrices comprenden las condiciones de almacenamiento que deben mantenerse y las mediciones cuantitativas que deben realizarse para realizar un seguimiento de la pureza del MR antes y después de su período de caducidad.

CRITERIOS GENERALES

1. El análisis debe realizarse en un laboratorio con acreditación ISO/IEC 17025 con el alcance relevante para la medición en cuestión.
2. El MR debe adquirirse en un PMR que esté acreditado de acuerdo con ISO/IEC 17034 para garantizar la trazabilidad analítica.
3. Para garantizar la trazabilidad, las balanzas analíticas utilizadas deben calibrarse con pesos trazables según las normas nacionales/internacionales.
4. Para las mediciones volumétricas debe utilizarse cristalería calibrada de clase A o pipetas electrónicas apropiadas.
5. La instrumentación utilizada en las pruebas de pureza debe tener una sensibilidad/especificidad comparable a las utilizadas en la hoja de información del producto/CdA.

CRITERIOS PARA LAS CONDICIONES DE ALMACENAMIENTO DEL MATERIAL DE REFERENCIA DE PLAGUICIDAS Y SUS SOLUCIONES MADRE

6. Las condiciones de almacenamiento del MR son especificadas por el PMR en la hoja de información del producto/CdA ya que el MR puede deteriorarse a alta temperatura y debido a otros factores ambientales.
7. Si un laboratorio mantiene el MR en condiciones de almacenamiento que son mejores, es decir, son más protectoras que las recomendadas por el PMR (a temperatura más baja que la recomendada sin exposición a la luz y la humedad, etc.), el grado de deterioro del MR se reduce considerablemente siempre que esas condiciones no contradigan las indicadas por el PMR en la hoja de información del producto/CdA. En tales condiciones, la fecha de caducidad recomendada por el PMR puede prolongarse según corresponda para un MR hasta una fecha que permita el almacenamiento hasta 10 años o mientras la pureza mencionada en la hoja de información del

producto/CdA se mantenga bien ($\leq \pm 10\%$) (SANTE⁴, 2022). Otro estudio reveló que la estabilidad del patrón de referencia del plaguicida alcanza hasta 15 años o la de la solución madre hasta 10 años^{6,7}.

- Para evitar cualquier contaminación cruzada o degradación del MR, los viales deben colocarse en un tubo hermético/bolsa sellada y almacenarse inmediatamente en el congelador en mejores condiciones que las recomendadas por el PMR; preferiblemente a temperatura bajo cero. Las soluciones madre también deben almacenarse en cristalería con tapa hermética (preferentemente matraz volumétrico). El seguimiento de las condiciones de almacenamiento debe realizarse con un equipo calibrado adecuadamente y deben controlarse y registrarse.

PROTOCOLO ANALÍTICO PARA REALIZAR UN SEGUIMIENTO DE LA PUREZA Y LA ESTABILIDAD DEL MATERIAL DE REFERENCIA DE PLAGUICIDAS Y SOLUCIONES MADRE INDIVIDUALES

- Para realizar un seguimiento de la pureza y la estabilidad del MR y su uso después de la fecha de caducidad, siempre que la pureza del MR sea aceptable, pueden considerarse dos métodos.

En el método 1, la estabilidad del MR nuevo y caducado/soluciones madre nuevas y viejas se determina simultáneamente, y es aplicable a los patrones puros y sus soluciones madre conexas. Las comparaciones del área de pico o concentración deben realizarse lo más cerca posible de las condiciones de repetibilidad y reducir otras fuentes de variación en la respuesta del instrumento, como el uso de un patrón interno, si corresponde. Si la desviación (en el área de pico/pureza) después de la caducidad se encuentra dentro del 10 %, el analito en el MR es aceptable y, por lo tanto, puede reunir las condiciones para su uso continuo como MR. Para patrones puros y soluciones madre, el seguimiento de la pureza y la estabilidad puede realizarse de forma regular hasta un máximo de 10 años (SANTE) siempre que la pureza siga siendo aceptable^{5,6,5}. Este método se basa en el documento de orientación de SANTE (SANTE/11312/2021). Aquí se necesitaría nuevo MR para la comparación.

- De acuerdo con el método 2, cada vez que cualquier laboratorio adquiere MR reciente, el seguimiento de su pureza se realiza de acuerdo con las condiciones analíticas de la hoja de información del producto/CdA y el seguimiento de la pureza se realiza de forma periódica antes y después de la caducidad utilizando las mismas condiciones analíticas. Aquí, no es necesario adquirir nuevo MR. Se puede utilizar un patrón interno vigente para tener en cuenta cualquier cambio en la respuesta del equipo. Este método solo es aplicable para el MR puro acompañado de la hoja de información del producto/CdA del MR.

Método 1: Comparación de la estabilidad de los patrones de referencia de plaguicidas, viejos y recién adquiridos; aplicable a patrones puros de material de referencia y soluciones madre conexas

- Preparar una nueva solución madre del patrón del MR viejo (o caducado) y recién adquirido de la concentración adecuada. La concentración adecuada dependerá de la respuesta del MR en el detector. En general, para HPLC-DAD/GC-FID, se obtiene una buena respuesta entre 10 ppm y 100 ppm. Una mayor concentración del MR puede conducir a la saturación del detector.
- Inyectar la solución estándar del nuevo MR preparada a partir de la solución madre a una concentración adecuada en el instrumento (HPLC⁶-DAD⁷/HPLC-UV⁸/GC⁹-FID¹⁰/LC-MS¹¹ y GC-MS en modo de barrido completo) y registrar el área de pico. Realizar un mínimo de cinco mediciones repetidas para obtener un nivel aceptable de variación (% de RSD $\leq 10\%$). Como valor medio del área de pico para la nueva solución madre se toma el 100 % y se utiliza también como base para el cálculo de la diferencia porcentual.
- Inyectar en el instrumento la solución estándar vieja preparada a partir de la solución madre a la misma concentración que el nuevo MR y registrar el área de pico. Realizar un mínimo de cinco mediciones repetidas para obtener un valor medio del área de pico para el viejo patrón con porcentaje de RSD $\leq 10\%$.

⁴ SANTE/11312/2021, Implementado por 01/01/ 2022, Dirección General de Salud y Seguridad Alimentaria de la Comisión Europea.

⁵ EURL DataPool, <https://www.eurl-pesticides-datapool.eu/>

⁶ Cromatografía líquida de alta resolución

⁷ Detección por red de diodos

⁸ Espectroscopia ultravioleta

⁹ Cromatografía de gases

¹⁰ Detector de ionización de llama

¹¹ Espectrometría de masas

14. Si el área media de pico de la vieja solución madre muestra una desviación $\leq 10\%$ en comparación con la nueva solución madre, el patrón viejo (caducado) puede considerarse adecuado para su uso.
15. El viejo patrón debe compararse con el patrón vigente a intervalos regulares de un año, siempre que se mantengan las condiciones de almacenamiento recomendadas.
16. Durante el almacenamiento deben llevarse los registros gravimétricos del MR (abierto o sin abrir), tanto sólido como líquido y sus respectivas soluciones madre. Antes de registrar el peso, se debe dejar que el matraz volumétrico alcance la temperatura ambiente y se debe limpiar para eliminar cualquier humedad adherida. Cuando la exposición del MR y las soluciones madre a altas temperaturas y luz sea realmente necesaria debe ser lo más breve posible.
17. Se debe llevar el registro diario de las condiciones de almacenamiento (temperatura), así como la fecha de uso del MR y su solución madre. Además, se debe registrar la temperatura a la que se abre el MR y sus soluciones madre para su uso.

Método 2: Verificación de la pureza de patrones puros del material de referencia de plaguicidas durante el almacenamiento prolongado (no es adecuado para la verificación de soluciones madre)

18. Para verificar la pureza del MR, el ensayo cromatográfico debe realizarse de acuerdo con las condiciones analíticas mencionadas por el PMR en la hoja de información del producto/CdA. La verificación de la pureza del MR se realiza considerando la pureza (en función del porcentaje del área de pico) mencionada en la hoja de información del producto/CdA como el valor de referencia.
19. Preparar una nueva solución madre de los patrones puros recién adquiridos del MR y el patrón interno (un MR diferente no caducado) de concentración apropiada en un disolvente orgánico adecuado. La concentración adecuada dependerá de la respuesta del MR en el detector. En general, para HPLC-DAD/GC-FID, se obtiene una buena respuesta entre 10 ppm y 100 ppm. Una mayor concentración del MR puede conducir a la saturación del detector.
20. La solución estándar del MR preparada a una concentración adecuada a partir de la solución madre se inyecta en el instrumento (HPLC-DAD /HPLC-UV /GC-FID/ LC-MS y GC-MS en modo de barrido completo) según las condiciones analíticas mencionadas en la hoja de información del producto/CdA y el porcentaje del área de pico así obtenido se registra como porcentaje de pureza. Se debe realizar un mínimo de cinco mediciones repetidas para obtener un valor medio del porcentaje de pureza y el porcentaje de la RSD debe ser $\leq 10\%$. El instrumento debe calibrarse según las condiciones recomendadas por el fabricante.
21. Comparar el valor medio de la pureza verificada obtenido del análisis de laboratorio con el valor de referencia de la pureza proporcionado en la hoja de información del producto/CdA. No se debe observar una desviación significativa en la cifra de pureza proporcionada por el fabricante y la pureza obtenida en el laboratorio.
22. Añadir un MR diferente (no caducado) a la solución estándar del MR del analito. Este MR diferente sirve como patrón interno. Inyectar la solución y registrar el área de pico del MR y el patrón interno, y calcular la relación promedio del área del patrón interno y el área del MR. El pico del patrón interno debe tener una abundancia similar al MR que se está verificando y no debe interferir con el análisis del analito objetivo.
23. Repetir el mismo procedimiento a intervalos regulares de un año utilizando una nueva solución madre del MR, particularmente antes y después de la caducidad del MR para realizar un seguimiento de su estabilidad durante el almacenamiento prolongado.
24. Después de la caducidad del MR, si el valor medio del porcentaje de pureza en términos del porcentaje del área de pico obtenido para el MR durante el análisis muestra una desviación $\leq 10\%$ del valor de referencia y la relación del área de pico para el MR en comparación con el patrón interno es $\leq 10\%$, el MR puede considerarse adecuado para su uso en el laboratorio.
25. Durante el almacenamiento se deben llevar los registros gravimétricos del MR (abierto o sin abrir), tanto sólido como líquido. Antes de registrar el peso, se debe dejar que el matraz volumétrico alcance la temperatura ambiente y se debe limpiar para eliminar cualquier humedad adherida. Cuando la exposición del MR y las soluciones madre a altas temperaturas y luz sea realmente necesaria debe ser lo más breve posible.

-
26. Se debe llevar el registro diario de las condiciones de almacenamiento (temperatura) así como la fecha de uso del MR. Además, se debe registrar la temperatura a la que se abre el MR.

ANEXO

DEFINICIONES

Material de referencia certificado (MRC): Material de referencia (MR) caracterizado mediante un procedimiento metrológico válido para una o más propiedades especificadas, acompañado por un certificado del MR que proporciona el valor de la propiedad especificada, su incertidumbre asociada y una declaración de la trazabilidad metrológica.

Plaguicidas de múltiples clases: Los plaguicidas de múltiples clases comprenden insecticidas, fungicidas, bactericidas, nematocidas, herbicidas, etc. que pertenecen a diferentes grupos químicos.

Hoja de información del producto o certificado de análisis (CdA): Documento que proporciona la información relevante sobre la pureza certificada, la concentración, la fecha de caducidad y la incertidumbre de medición de un MR que cumple con el requisito de la ISO 17034 y la Guía ISO 31.

Pureza: Característica de un material de referencia que indica la proporción del componente declarado de interés en relación con la sustancia total. Normalmente la pureza se expresa como porcentaje y debe tenerse en cuenta al preparar soluciones estándar.

Material de control de calidad (MCC): Material de referencia utilizado para el control de calidad de una medición.

Material de referencia (MR): Material, suficientemente homogéneo y estable con respecto a una o más propiedades especificadas, que se ha demostrado que es apto para su uso previsto en un proceso de medición.

Productor de material de referencia (PMR): Organismo (organización o empresa, pública o privada) que es totalmente responsable de la planificación y gestión del proyecto; asignación y decisión sobre los valores de la propiedad y las incertidumbres relevantes; autorización de los valores de la propiedad; y emisión de un certificado del material de referencia u otras declaraciones para el material de referencia que produce.

Estabilidad: Característica de un material de referencia, cuando se almacena en condiciones específicas, para mantener un valor de propiedad específico dentro de los límites especificados durante un período de tiempo específico

Solución madre: Solución de un reactivo, de alta concentración, a partir de la cual se pueden hacer diluciones apropiadas en el momento de su uso

APÉNDICE II**LISTA DE PARTICIPANTES****Presidencia****India**

Dra. Vandana Tripathy
 Network Coordinator & Principal Scientist
 All-India Network Project on Pesticide Residues
 ICAR- Indian Agricultural Research Institute, New Delhi

Copresidencia**Argentina**

Ms. Sonia Oliva
 Coordinator of Laboratory of National Food Safety and Quality Service (SENASA)

Singapur

Dr. Wu Yuansheng
 Director, National Centre for Food Science
 Singapore Food Agency

PAÍSES MIEMBROS**Argentina**

Jonatan Pietronave
 Jefe del Servicio de Físico-Química y Composición
 Nutricional
 INAL-ANMAT

Juan Pablo Maseda
 Laboratory Analyst
 INAL-ANMAT

Australia

Karina Budd
 Director, Residue Chemistry & Laboratory
 Performance Evaluation
 Department of Agriculture, Fisheries and Forestry

Bélgica

Ms Chantal Vervaet
 Scientific assessor residues
 Federal Public Service Health,
 Food Chain Safety and Environment
 DG Animals, Plants and Food
 Plant protection & Fertilising Products

Mr Wim Hooghe
 Head of Unit Human Toxicology and Residues
 Scientific assessor residues
 Federal Public Service Health,
 Food Chain Safety and Environment
 DG Animals, Plants and Food
 Plant protection & Fertilising Products

Canadá

Dr. Jian Wang
 Research Scientist
 Canadian Food Inspection Agency

Chile

Luis Honda Soto
 Official Representative
 Pesticide Residue Laboratory professional
 National Department and Reference in Environmental
 Health

China

Canping PAN
 P R of China

Costa Rica

Alejandro Rojas León
 Coordinator of the National CCPR
 Registration Officer
 State Phytosanitary Service

Amanda Lasso Cruz
 Technical Advisor of the National Codex Contact Point
 Ministry of Economy, Industry and Commerce

Mrs. Tatiana Vásquez Morera
 Coordinator of the National CCPR
 Chemistry
 State Phytosanitary Service

Alemania

Dr. Florian Hägele
Department for Pesticide Residues and Contaminants
Chemical and Veterinary Analysis Agency

India

Dr. Debi Sharma
Principal Scientist (Retd.)
ICAR-Indian Institute of Horticultural Research
Bengaluru

Indonesia

Dr. Prima Luna
Senior Policy Analyst
Indonesian Center for Agricultural Postharvest
Standard

Riza
Food Security Analyse
Indonesia/National Food Agency

Malasia

Nurhayati Kamyon
Assistant Director
Department of Agriculture, Malaysia

Arabia Saudita

Dr. Mohammed M. Al-Shehri
Chief Monitoring Expert
Saudi Food and Drug Authority,
Kingdom of Saudi Arabia

Nimah M. Baqadir
Standards and Regulations Expert
Saudi Food and Drug Authority,
Kingdom of Saudi Arabia

Corea del Sur

Hwang Kisoen
SPS Researcher
Ministry of Agriculture, Food and Rural Affairs

Ministry of Agriculture, Food and Rural Affairs
(MAFRA)
The Republic of Korea Codex Contact Point
Quarantine Policy Division, Ministry of Agriculture,
Food and Rural Affairs (MAFRA)

Uruguay

Dr. Roberto Puentes
Laboratorio Tecnológico del Uruguay (LATU)

Susana Franchi
Dirección General de Servicios Agrícolas/M.G.A.P

Estados Unidos de América

Dr. Sara McGrath
U.S. Food and Drug Administration
Center for Food Safety and Applied Nutrition

Tailandia

Ms. Chompoonuch Sentongkaew
Standards Officer
Office of Standard Development, National Bureau of
Agricultural Commodity and Food Standards, Thailand

ORGANIZACIÓN OBSERVADORA**Institute of Food Technologists**

Timothy Herrman