

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 (c) del programa

**CX/PR 08/40/12
Marzo de 2008**

PROGRAMA CONJUNTO FAO/OMS SOBRE NORMAS ALIMENTARIAS

COMITÉ DEL CODEX SOBRE RESIDUOS DE PLAGUICIDAS

40ª sesión

Hangzhou, China, 14-19 de abril de 2008

EL MODELO EUROPEO DE ANÁLISIS DE LOS RESIDUOS DE PLAGUICIDAS: EXPERIENCIA ADQUIRIDA A TRAVÉS DE ENSAYOS EUROPEOS DE APTITUD¹

Elaborado por la Comunidad Europea

1. Los ensayos europeos de aptitud sobre residuos de plaguicidas (EUPT en sus siglas inglesas) en frutas y hortalizas se iniciaron en 1997 con el fin de ensayar métodos multiresiduos (MRM). Fueron organizados por la Livesmedelsverket (agencia alimentaria de Suecia) y, desde 2002 hasta la actualidad, por el Grupo de Investigación de Residuos de Plaguicidas de la Universidad de Almería (España), que preside desde 2006 el laboratorio comunitario de referencia de la UE para los residuos de plaguicidas en frutas y hortalizas.

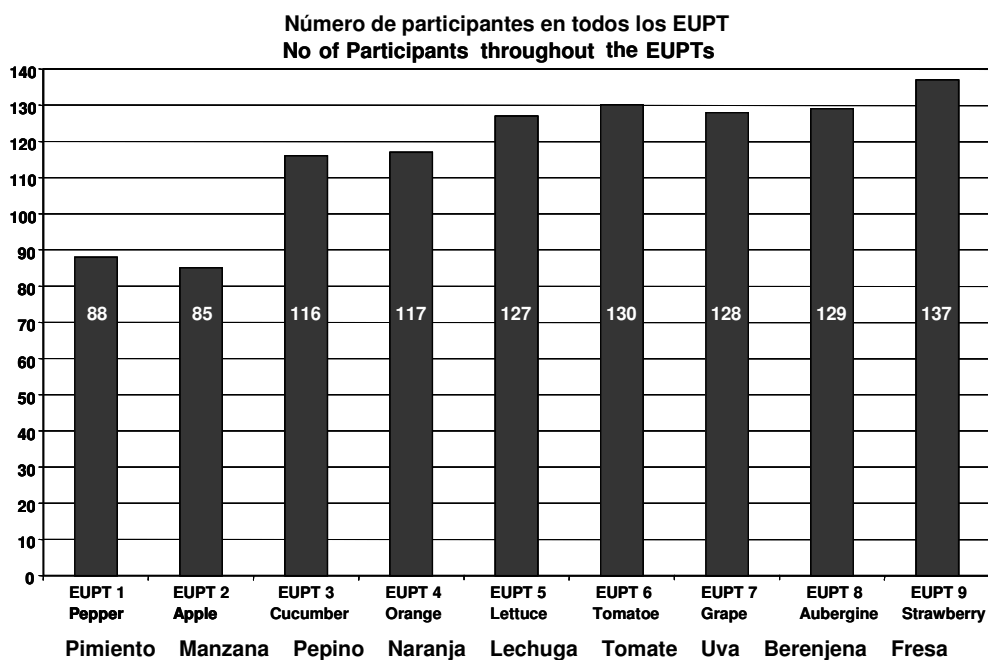
Los laboratorios oficiales europeos han realizado hasta la fecha un total de nueve EUPT, elaborando una importante base de datos con más de 10 500 resultados almacenados. Estos resultados fueron generados por unos 150 laboratorios de control alimentario de la UE (figura 1), que aplicaron sus propios métodos analíticos validados a nueve mercancías distintas. Los resultados de los ensayos se obtuvieron con una treintena de procedimientos analíticos diferentes, basados principalmente en los métodos GC-MS y LC-MS. Estos procedimientos pueden clasificarse con facilidad en cinco grandes grupos (véase la figura 4).

¹ A la atención del Grupo de Trabajo sobre Métodos de Análisis y Toma de Muestras del CCPR.

Los documentos de trabajo se subirán/c a la página web del Codex:

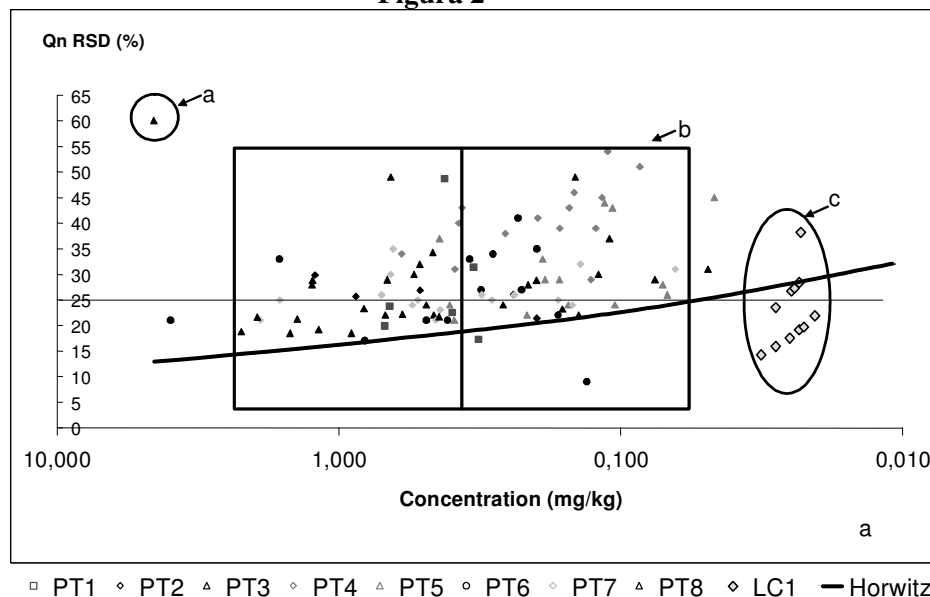
www.codexalimentarius.net/web/index_es.jsp

Se ruega a los delegados que lleven a la reunión todos los documentos que hayan sido distribuidos, ya que el número de ejemplares suplementarios que pueden facilitarse en la sesión es limitado.



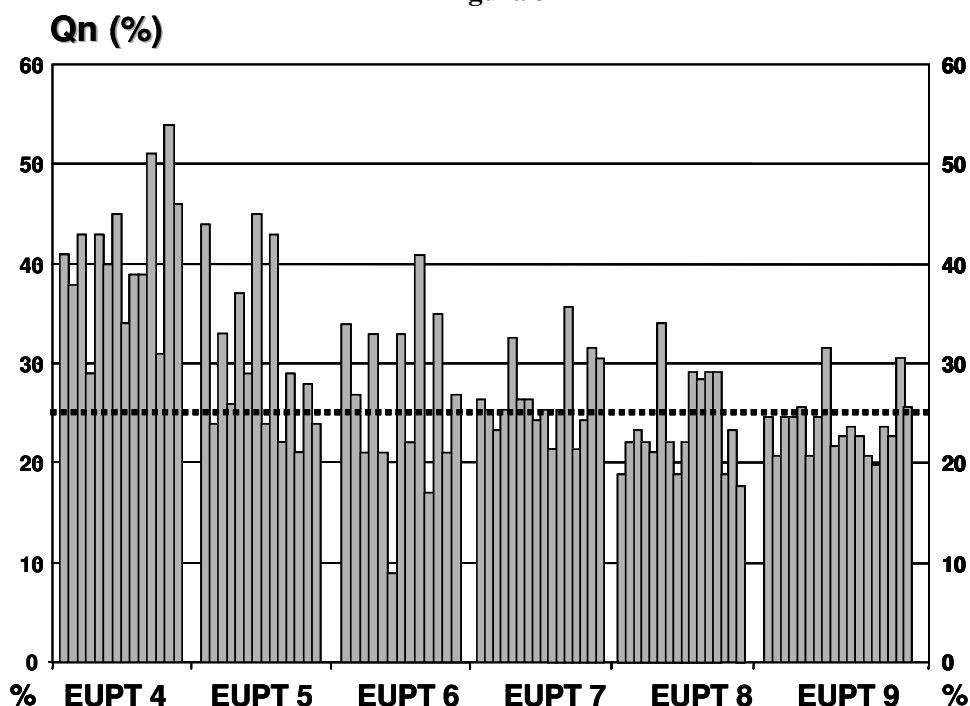
2. Las características más importantes de estos EUPT son:
 - muestras tratadas o enriquecidas con un gran número de plaguicidas (14-18);
 - trabajo con una amplia gama de niveles de concentración, desde 0,021 ppm hasta 6 ppm;
 - aplicación de importantes objetivos de armonización, como el alcance mínimo requerido, la desviación típica adecuada al propósito y el valor z de la suma de pesos como valor z combinado.
3. La evaluación de una cantidad tan elevada de datos y la predicción de normas pertinentes interlaboratorios, como metas viables de armonización, han constituido un objetivo muy importante para fomentar la confianza en los resultados de los ensayos de detección de residuos de plaguicidas en los alimentos.
4. En los últimos años se ha hecho un gran esfuerzo para evaluar la dispersión de datos correspondiente a la reproducibilidad interlaboratorios. Esta dispersión podía atribuirse razonablemente a las concentraciones de residuos de plaguicidas presentes en la muestra. Indudablemente, atendiendo a los datos de los ensayos de aptitud (PT), el modelo más pertinente es el de Horwitz. Sin embargo, para utilizarlo hay que aplicar importantes factores de corrección (modelo de Horwitz-Thompson) en el caso de los plaguicidas modernos, de las matrices poco grasas y de las nuevas técnicas basadas en la GC-MS y la LC-MS.
5. Según la experiencia comunitaria, el efecto del nivel de concentración en la dispersión de los datos es mínimo, y suele ser despreciable cuando las concentraciones están comprendidas entre decenas y centenares de g/kg. Estos son los valores de concentración típicamente interesantes para la aplicación de los LMR. A la inversa, por encima o por debajo de estos límites, los problemas pueden ser mucho mayores, probablemente por las dificultades asociadas a la ejecución de pasos de dilución adicional o preconcentración en los procedimientos analíticos ordinarios aplicados. Por ejemplo, en la figura 2, el eje de ordenadas muestra la desviación típica relativa (RSD), medida como Qn de los EUPT frente a la concentración (eje de abscisas: mediana de la población).

Figura 2



6. Como aquí se muestra, las concentraciones más bajas (lado derecho del cuadrado b o conjunto c) presentan valores Qn similares o incluso inferiores a los de las más elevadas (lado izquierdo del cuadrado b). Puede observarse que el peor caso medido (a) representa una concentración de alrededor de 6 mg/kg. Había obtenido el valor Qn más alto de todos los EUPT realizados. Además, resulta claro que los puntos no siguen la línea de Horwitz, y también es claramente perceptible que un valor del 25 % representa una buena adecuación al propósito a todos los niveles evaluados.
7. Una evaluación más detallada de los datos presentados —considerando las matrices utilizadas en cada PT y el grado de experiencia de los laboratorios participantes— nos lleva a la conclusión de que, utilizando métodos multirresiduos multimatrices, con muy escasa o ninguna limpieza, la principal causa de dispersión de los datos es la complejidad de la matriz. Evidentemente, otro elemento que puede contribuir a la dispersión de los datos sería la coincidencia de una insuficiente capacidad del laboratorio con la dificultad de los análisis.
8. Dado que la participación en ensayos de aptitud proporciona a los laboratorios información y conocimientos importantes para corregir sus errores operativos, el seguimiento que hagan de los Qn los laboratorios participantes en los EUPT llevará, transcurrido un cierto tiempo, a obtener el «mejor Qn» posible. Esta tendencia se presenta en la figura 3.

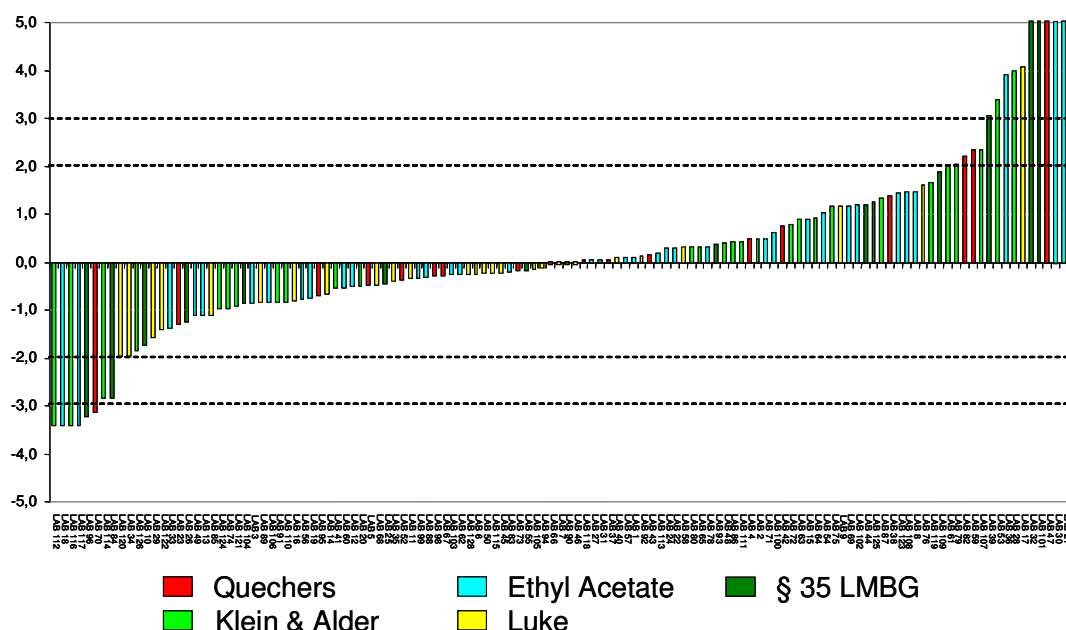
Figura 3



9. Como podemos ver en la figura 3, donde se representa el Qn de cada plaguicida —EUP T frente a Qn—, la tendencia global del 25 % durante este período de tiempo es evidente, al igual que lo es la estabilización en este valor. Evidentemente, la elección del 25 % como número «mágico» no significa que no puedan obtenerse otros valores más ajustados, dependiendo del compuesto o de la matriz. Sin embargo, entendiendo que el esfuerzo por lograr un valor armonizado es primordial, este valor no debería ser desproporcionado, y se podría considerar que no son necesarios valores más detallados. Al mismo tiempo, el 25 % puede considerarse generalmente aceptable en términos de reproducibilidad. Por lo tanto, este es el valor adecuado al propósito seleccionado en nuestros EUP T como desviación típica.
10. Sobre esta base, un valor de incertidumbre del 50 % ($K = 2$) se considera el valor prefijado general en los «Procedimientos de validación de métodos y control de la calidad para el análisis de los residuos de plaguicidas en alimentos y piensos» (Documento n° SANCO/2007/3131).
11. Los resultados obtenidos por los laboratorios no se ven afectados por el método aplicado en cada plaguicida o mercancía. No se ha observado ninguna relación entre la calidad de los datos y el método aplicado. Como se muestra en el cuadro 4 (es decir, el dimetoato de EUP T-07), los valores z obtenidos no están relacionados con el método analítico aplicado.

Figura 4

EUPT 7 - Valores z del dimetoato
EUPT 7 – Dimethoate z-Scores



12. En lo que respecta a la dispersión de datos, en los casos en que la definición de los residuos está comprendida en más de un analito o medida, la base de datos de EUPT también puede facilitar información útil. El cuadro 1 presenta información interesante sobre la propagación del valor de dispersión en el caso de evaluarse dos o más resultados particulares aplicando normas analíticas individuales a picos medidos de forma independiente.

Código	Endosulfan I	Endosulfan II	Suma de endosulfan	Carbendazina	Tiofanato-metil (solamente)	Suma de Carbendazina + tiofanato-metil
Mediana	0,411	0,326	0,750	0,414	0,273	0,449
Qn (%)	27	26	25	34	68	29

13. Como puede verse en el caso de endosulfan I y endosulfan II frente a la suma de endosulfan (el sulfato de endosulfan no estaba presente en la muestra), por una parte, la diferencia entre los valores Qn obtenidos, que ronda el 25 % en todos los casos, es prácticamente despreciable (por separado frente a combinados). Este es el caso de los analitos que no tienen ninguna interacción/transformación entre sí durante el procedimiento analítico. Por otra parte, es el caso de la carbendazina y el tiofanato-metil. El primer compuesto puede presentarse solo o derivado del tiofanato-metil durante el procedimiento analítico aplicado. Ambos datos de dispersión son muy diferentes. En este caso, la suma tiene un Qn ligeramente superior al 25 %, pero los compuestos por separado duplican claramente este porcentaje. Es un claro ejemplo en el que las diferencias entre los métodos aplicados afectan considerablemente a la dispersión de los datos de los distintos compuestos que pertenecen al mismo residuo, pero no afectan, o lo hacen de forma insignificante, al valor combinado del residuo.

14. **Estos datos apoyarían el que un valor del 25 % pudiera ser también el objetivo para datos sobre residuos con múltiples componentes**, aunque se necesitan más datos experimentales para confirmar este valor adecuado al propósito.
15. Del mismo modo que la dispersión de los datos, que es una cuestión muy importante para la armonización de los residuos de plaguicidas, actualmente es aún más importante conseguir que los laboratorios apliquen un alcance uniforme en sus MRM ordinarios. Normalmente, los laboratorios oficiales de la UE tienen alcances que se sitúan entre 100 y 350 residuos de plaguicidas en sus MRM ordinarios. Sin embargo, esta importante cantidad no está plenamente armonizada.
16. Según nuestra experiencia, si bien un 80-90 % de los valores z de EUPT obtenidos por los laboratorios participantes es generalmente aceptable, la lista de los plaguicidas buscados puede variar hasta un 20-40 %.
17. Para promover como objetivo un alcance uniforme y mínimo, hemos establecido dos categorías, A y B, en el tratamiento de los datos para el EUPT: A indica que los resultados positivos han sido > 90 % de los compuestos presentes en la muestra y B, que fueron < 90 %. Al mismo tiempo, a lo largo del desarrollo de los EUPT, la lista de posibles compuestos ha crecido de 50 a 108. En los últimos años puede observarse un importante aumento de los laboratorios en la categoría A, incluso teniendo en cuenta que el número de posibles plaguicidas se ha duplicado.
18. El objetivo en los próximos años es obtener un alcance mínimo armonizado de alrededor de 170-200 residuos de plaguicidas. Por supuesto, esto no significa que estos compuestos sean los únicos a los que atiendan los laboratorios de controles alimentarios, pero sí que en un control ordinario armonizado quedarán cubiertos los compuestos más tóxicos y utilizados.

Agradecimientos: Este trabajo se ha llevado a cabo gracias al apoyo científico del EUPT- International Advisory Group (Grupo Consultivo Internacional para Ensayos Europeos de Aptitud).

Prof. Amadeo R. Fernández-Alba	Laboratorio comunitario de referencia para los residuos de plaguicidas en frutas y hortalizas, Universidad de Almería (España)
Dr. Michelangelo Anastassiades	CVUA Stuttgart, Fellbach, Alemania
D. Arne Andersson	Livsmedelsverket (agencia alimentaria), Uppsala, Suecia
Dr. André de Kok	Voedsel en Waren Autoriteit (VWA) (Autoridad de Seguridad de los Alimentos y los Productos de Consumo), Amsterdam, Países Bajos
Dr. Ralf Lippold	CVUA Freiburg, Alemania
D. Octavio Malato	Universidad de Almería (España)
D. ^a Paula Medina	Universidad de Almería (España)
Dra. Tuija Pihlström	Livsmedelsverket, Uppsala, Suecia
Dra. Mette Erecius Poulsen	Danmarks Fødevarerforskning (Instituto Danés de Investigación Alimentaria), Søborg, Dinamarca
D. Stewart Reynolds	Central Science Laboratory, York, Reino Unido
Dr. Antonio Valverde	Universidad de Almería (España)