

Este trabajo describe de forma breve como se lleva a cabo el control de residuos de plaguicidas en el Laboratori Agroalimentari. Para ello se expone el marco legislativo que determina los controles a realizar, los límites máximos permitidos y los requisitos de acreditación bajo las normas de calidad que deben cumplir los laboratorios que realizan control oficial. Se detalla la estrategia analítica que sigue el laboratorio y que está condicionada por las matrices y los analitos a investigar. Se exponen las distintas etapas de los métodos de ensayo y se describen las técnicas de análisis, los equipos que se usan, y los controles de la calidad que se establecen para asegurar la fiabilidad de los resultados. Al final se concluye la imposibilidad de garantizar el valor cero de residuo de plaguicidas frente a los LMRs.

Llista pública d'assajos / Lista pública de ensayos	
Determinacions de residus de plaguicides en material i producte vegetal no processat Determinaciones de residuos de plaguicidas en material y producto vegetal no procesado	
Tipus de productes Tipos de productos	Tipus de tècnica analítica Tipos de técnica analítica
Grup 1: Fruita (vegetals amb contingut alt en aigua i mitjà/alt en sucres) Grupo 1: Fruta (vegetales con contenido alto en agua y medio/alto en azúcares) Grup 2: Hortalisses (vegetals amb contingut alt en aigua i baix en sucres) Grupo 2: Hortalizas (vegetales con contenido alto en agua y bajo en azúcares) Grup 3: Cereals i llegums (vegetals amb contingut baix en aigua i baix en greix) Grupo 3: Cereales y legumbres (vegetales con contenido bajo en agua y bajo en grasa) Grup 4: Cítrics (vegetals amb contingut alt en aigua, mitjà/alt en sucres i alt en àcid) Grupo 4: Cítricos (vegetales con contenido alto en agua, medio/alto en azúcares y alto en ácido) Grup 5: Fruits secs i llavors oleaginoses Grupo 5: Frutos secos y semillas oleaginosas Grup 6: Matrius complexes i altres. Grupo 6: Matrices complejas y otras. Grup 7: Olives i fruits olivosos Grupo 7: Aceitunas y frutos oleosos Grup 8: Flors Grupo 8: Flores Grup 9: Fulles Grupo 9: Hojas Grup 10: Troncs Grupo 10: Troncos	Tècnica B: Cromatografia de gasos amb detector de masses triple quadrupol (PNT ATC0031) Tècnica B: Cromatografia de gases con detector de masas triple cuádruplo (PNT ATC0031) Tècnica C: Cromatografia líquida amb detector de masses triple quadrupol (PNT ATC0028) Tècnica C: Cromatografía líquida con detector de masas triple cuádruplo (PNT ATC0028)

Figura 1. Índex de grups inclosos en la LPE.

Objetivo y resultados obtenidos

La utilización de plaguicidas para prevenir o erradicar plagas, tanto en la producción agraria como en las fases posteriores hasta el consumo de alimentos, es una práctica habitual desde la segunda mitad del siglo XX. A las ventajas asociadas a su uso se contraponen los riesgos derivados de una utilización inadecuada de los mismos, debida a la aplicación de sustancias no permitidas o bien a la presencia de residuos de los plaguicidas en los productos de consumo y en el medio ambiente.

Al objeto de evitar niveles de plaguicidas que supongan un riesgo inaceptable para la salud humana y animal y para el medio ambiente, en el ámbito de la Unión Europea se ha desarrollado normativa al objeto de fijar y armonizar los límites máximos de residuos (LMR) permitidos en alimentos y piensos¹, así como la realización de programas de vigilancia y control.

Los laboratorios son una herramienta indispensable para llevar a cabo la detección y cuantificación de residuos de plaguicidas y, deben disponer para ello de métodos de análisis capaces de identificar, confirmar y

cuantificar un número elevado de analitos de diferentes características químicas. Para realizar el control oficial previsto en la normativa comunitaria deben estar acreditados conforme a los requerimientos de la norma UNE-EN ISO/IEC 17025 de requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración.

Conforme al Reglamento (CE) número 396/2005, el límite máximo de residuos se define como los niveles superiores legales permitidos de concentración de un residuo de plaguicida, expresada en mg/Kg, en alimentos o piensos.

Los LMR se detallan en la normativa anterior para cada plaguicida en cada producto vegetal y se van actualizado periódicamente en función de la evaluación del riesgo y de los avances científicos. Se dispone de LMR definidos para más de 1.100 plaguicidas de uso habitual en la Unión Europea y fuera de la misma, para más de trescientos productos frescos. También se ha establecido un LMR por defecto en 0.01 mg/Kg aplicable a pesticidas no específicamente contemplados en la normativa anterior².

Dentro de la Unión Europea, la autoridad responsable de evaluar la segu-

ridad para los consumidores del uso de plaguicidas es la Agencia Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA), que en base a datos de toxicidad de los diferentes plaguicidas, de presencia de residuos en alimentos y de impacto en las diferentes dietas en su ámbito de actuación, puede asesorar en la fijación y evolución de los LMR.

El Reglamento CE nº 882/2004 sobre los controles oficiales efectuados para garantizar la verificación del cumplimiento de la legislación en materia de piensos y alimentos y la normativa sobre salud animal y bienestar de los animales establece, para los Estados miembros, la necesidad de definir un Plan Nacional de Control Multianual; en el caso de España se trata del Plan Nacional de Control Oficial de la Cadena Alimentaria, que describe los sistemas de control oficial en toda la cadena alimentaria³. Dentro de este plan se encuentra el Programa nacional de control de residuos de plaguicidas, que se divide en el subprograma en mercado y el correspondiente a productos importados.

Además, existe el Programa comunitario coordinado de control, que se regula normativamente y tiene por

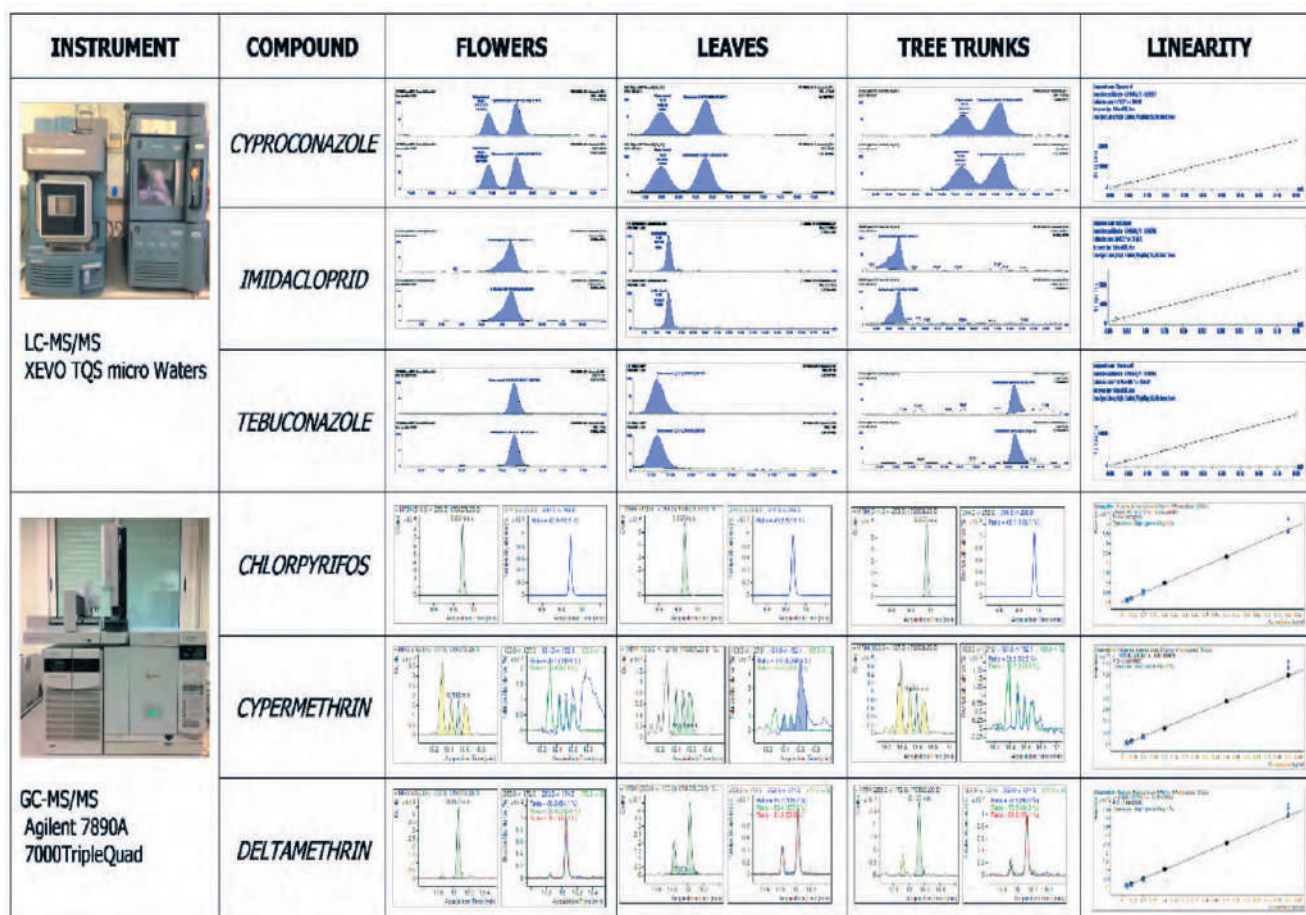


Figura 2. Ejemplo de controles de calidad del estudio previo en matrices.

objeto garantizar el respeto de los LMR establecidos en alimentos de origen vegetal y animal, así como, en base a los resultados de las determinaciones analíticas efectuadas, evaluar el grado de exposición de los consumidores a estos residuos.

Las determinaciones de residuos de plaguicidas también se contemplan en el Plan de control de alimentación animal, en cumplimiento del Reglamento UE 574/2011, relativa al contenido de sustancias indeseables en productos destinados a alimentación animal que establece un contenido máximo en mg/Kg para diferentes plaguicidas organoclorados.

En lo referente a los laboratorios de control oficial, y tal como se establece en el Reglamento CE nº 882/2004 anteriormente citados, deben estar acreditados conforme a los requerimientos de la norma UNE-EN ISO/IEC 17025.

El Laboratori Agroalimentari del Departamento de Agricultura, Ga-

nadería, Pesca y Alimentación de la Generalitat de Catalunya se acreditó conforme a los requisitos de la Norma EN45001 y de acuerdo con los apartados 2 y 7 de los principios de Buenas Prácticas de Laboratorio (BPL) de la OCDE. Actualmente, EN ISO/IEC 17025. En 2002 se incorpora la determinación de residuos de plaguicidas en el alcance y en el 2006 se obtiene la acreditación de los mismos en alcance abierto en material y productos vegetales no procesados, que permite al propio laboratorio autogestionar su alcance incorporando nuevos productos.

En el Laboratori Agroalimentari, el análisis de plaguicidas se rige, en un entorno acreditado ISO/IEC 17025, según la gestión contemplada en la NT-19, ofreciendo una LPE (lista pública de ensayos), donde se especifican las materias activas y productos de origen vegetal que se analizan⁴. Esta LPE está dividida en diez grupos de productos vegetales no procesa-

dos (matrices) que se agrupan, por norma general, según su composición de agua, de azúcar, de grasa y de pigmentos (Figura 1).

Las características de cada subgrupo de la LPE conducen a un método de extracción diferente, así como la naturaleza de cada analito requiere de un análisis instrumental concreto. Esto conlleva a un sistema complejo de gestión que engloba e interrelaciona 250 plaguicidas y 65 matrices.

El objetivo final es determinar la cantidad de plaguicida presente en cada muestra, para ello se lleva a cabo un análisis compuesto de distintas etapas. La primera etapa es la de preparación de la muestra, consistente en cuartear y homogeneizar, según el Reglamento (UE) 2018/62. A continuación, se realiza la extracción de los analitos por afinidad a un solvente orgánico y limpieza de moléculas orgánicas interferentes; y posteriormente se lleva a cabo el análisis instrumental y cuantificación.

En la etapa de extracción se utilizan dos tipos de métodos. El primero se basa en una extracción sólido-líquido, seguido de una evaporación y posterior reconstitución con el solvente adecuado. El segundo método de análisis se basa en el protocolo QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe), con distintas variaciones en función de la matriz a analizar. Este método consiste en una extracción sólido-líquido seguida de una limpieza de extracción en fase sólida dispersiva (dSPE), en la cual se eliminan moléculas interferentes. En función de la composición de la matriz se usa una fase sólida dispersiva u otra; por ejemplo, en matrices como el perejil con alto contenido en clorofila aplicaremos un sorbente con GCB (Graphitized Carbon Black) para la eliminación de pigmentos; sin embargo, en cereales que presentan alto contenido en ácidos grasos aplicaremos un sorbente con C18 (sílica) para la eliminación de grasas y esteroides.

Las técnicas de análisis instrumental utilizadas en el Laboratorio se basan en cromatografía con detección de espectrometría de masas, técnicas de alta sensibilidad necesarias para dicho análisis. Según la volatilidad, polaridad, estructura y comporta-

miento de las moléculas, se analizan o bien por cromatografía de gases con espectrometría de masas (CG-MSD) o bien por cromatografía de líquidos con espectrometría de masas (CL-MSD). La alta sensibilidad de dichos equipos permite la detección y cuantificación de niveles traza inferiores o iguales a 0,01 mg/Kg, reportando así dicho nivel como el Límite de Cuantificación (LC) de los analitos. Este nivel siempre asegura el cumplimiento de la detección del LMR en cualquier combinación analito-matriz.

Paralelamente, existe un documento guía europeo SANTE/11813/2017⁵, donde se proponen unas directrices para garantizar la integridad del sistema, así como la fiabilidad de los resultados. Uno de los puntos más importantes de la guía es la evaluación de la exactitud y la precisión del método para cada combinación analito-matriz. Implica incluir un elevado número de controles de calidad en cada serie de análisis; cuantificación de una muestra con una concentración conocida de plaguicida, evaluación de la robustez del análisis, sensibilidad, linealidad de la cuantificación, dispersión de resultados, calibración del equipo instrumental, etc. Además, esta guía recomienda

un estudio previo del comportamiento, resultados e incertidumbre de los analitos en una matriz determinada antes del análisis de una muestra real de dicha matriz (Figura 2).

Todos los controles mencionados aseguran la robustez del sistema a la hora de reportar resultados tanto negativos como positivos.

Conclusiones prácticas

Por lo que se refiere al valor de los LMR frente al residuo cero, y después de todo lo expuesto, se deduce que los laboratorios de control oficial están capacitados para emitir resultados que garanticen un límite superior a cero. Los equipos de análisis, las técnicas instrumentales y los procedimientos de validación de los métodos permiten establecer un límite de medida a partir del cual se puede garantizar, con exactitud y precisión, la presencia o ausencia de un determinado plaguicida en una matriz. El avance tecnológico orientado a la mejora de la sensibilidad de estas técnicas permite reducir los límites de detección, pero nunca garantizar el valor cero.

Bibliografía

1. **Límites máximos de residuos (LMR) de plaguicidas.** Available at: http://agricultura.gencat.cat/ca/ambits/agricultura/dar_sanitat_vegetal_nou/mitjans-defensa-fitosanitaria/productes-fitosanitaris/lmr-plaguicides/.
2. **EU - Pesticides data base.** Available at: <https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=homepage&language=EN>.
3. **Plan Nacional de Control oficial de la Cadena alimentaria.** Available at: <https://www.mapa.gob.es/es/ministerio/planes-estrategias/plan-nacional-de-control-de-la-cadena-alimentaria/>.
4. **ENAC. NT-19 Laboratorios de ensayo: acreditación de análisis de residuos de plaguicidas en productos agroalimentarios.** (2011).
5. **SANTE/EU.** Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticides residues analysis in food and feed. SANTE/11813/2017. Leg. Depos. 11813, 1-46 (2017).