

RECOMENDACIÓN DE LA COMISIÓN

de 3 de marzo de 1999

relativa a un programa comunitario de control coordinado para 1999 destinado a garantizar el respeto de los contenidos máximos de residuos de plaguicidas en determinados productos de origen vegetal, incluidas las frutas y hortalizas

[notificada con el número C(1999) 478]

(Texto pertinente a los fines del EEE)

(1999/333/CE)

LA COMISIÓN DE LAS COMUNIDADES EUROPEAS,

Visto el Tratado constitutivo de la Comunidad Europea,

Vista la Directiva 86/362/CEE del Consejo, de 24 de julio de 1986, relativa a la fijación de contenidos máximos para los residuos de plaguicidas sobre y en los cereales⁽¹⁾, cuya última modificación la constituye la Directiva 97/71/CE⁽²⁾, y, en particular la letra b) del apartado 2 de su artículo 7,

Vista la Directiva 90/642/CEE del Consejo, de 27 de noviembre de 1990, relativa a la fijación de los contenidos máximos de residuos de plaguicidas en determinados productos de origen vegetal, incluidas las frutas y hortalizas⁽³⁾, cuya última modificación la constituye la Directiva 97/71/CE, y, en particular, la letra b) del apartado 2 de su artículo 4,

Considerando que, en virtud de la letra b) del apartado 2 del artículo 7 de la Directiva 86/362/CEE y de la letra b) del apartado 2 del artículo 4 de la Directiva 90/642/CEE, la Comisión ha de presentar al Comité fitosanitario permanente antes del 30 de septiembre de cada año una Recomendación en la que se establezca un programa comunitario de control coordinado, destinado a garantizar el respecto de los contenidos máximos de residuos de plaguicidas fijados en los anexos II de la Directivas mencionadas;

Considerando que la Comisión debe recomendar cada año un programa de control; que la experiencia adquirida por la Comisión y los Estados miembros al establecer y aplicar los tres programas de control coordinados anteriores e informar sobre ellos indica que los programas plurianuales parecen más efectivos y prácticos; que resulta apropiado indicar en la presente Recomendación el marco de futuros programas;

Considerando que la Comisión debe trabajar progresivamente hacia la implantación de un sistema que permita calcular la exposición alimentaria real a los plaguicidas, tal como se establece en el párrafo segundo del apartado 3 del artículo 7 de la Directiva 86/362/CEE y en el párrafo segundo del apartado 3 del artículo 4 de la Directiva 90/642/CEE; que, para facilitar el estudio de la viabilidad de dichas evaluaciones, debe disponerse de datos sobre el control de los residuos de plaguicidas en un número determinado de productos alimenticios que constituyan los componentes principales de la alimentación europea; que, en vista de los recursos disponibles a escala nacional para el control de los residuos de plaguicidas, los Estados miembros sólo pueden analizar muestras de cuatro productos cada año dentro de un programa coordinado de control; que cada plaguicida debe controlarse, por lo general, en veinte productos alimenticios durante una serie de ciclos de cinco años;

⁽¹⁾ DO L 221 de 7.8.1986, p. 37.

⁽²⁾ DO L 347 de 18.12.1997, p. 97.

⁽³⁾ DO L 350 de 14.12.1990, p. 71.

Considerando que los residuos que se recomienda controlar en 1999 y 2000 permitirán evaluar la viabilidad de la utilización de los datos sobre los siguientes plaguicidas: acefato, el grupo Benomil, clorpirifós, iprodione y metamidofós, ya que dichos componentes (clasificados como grupo A en los anexos IA) ya han sido controlados entre 1996 y 1998 para calcular la exposición alimentaria real;

Considerando que los residuos que se recomienda controlar en 1999, 2000 y 2001 permitirán evaluar la viabilidad de la utilización de los datos sobre los siguientes plaguicidas: diazinón, metalaxil, metidatió, tiabendazol y triazofós, ya que dichos componentes (clasificados como grupo B en los anexos IA) ya han sido controlados entre 1997 y 1998 para calcular la exposición alimentaria real;

Considerando que los residuos que se recomienda controlar en 1999, 2000, 2001 y 2002 permitirán evaluar la viabilidad de la utilización de los datos sobre los siguientes plaguicidas: clorpirifós-metil, deltametrina, endosulfán, imazalil, lambda-cialotrina, el grupo maneb, mecarbam, permetrín, pirimifós-metil y vinclozolin, ya que dichos componentes (clasificados como grupo C en los anexos IA) ya han sido controlados en 1998 para calcular la exposición alimentaria real;

Considerando que es necesario adoptar un enfoque estadístico sistemático con respecto al número de muestras que han de tomarse en el ejercicio coordinado específico; que dicho enfoque ha sido fijado por la Comisión del Codex Alimentarius⁽¹⁾; de acuerdo con una distribución binómica de probabilidades, puede calcularse que el examen de un número total de muestras de 459 proporciona un 99 % de seguridad de detectar una muestra con residuos de plaguicidas por encima del límite de detección si se anticipa que el 1 % de los productos de origen vegetal contendrá residuos por encima del límite de detección; que el número total de muestras que debe tomar cada Estado miembro ha de ser proporcional a la población y al número de consumidores, con un mínimo de doce muestras anuales, tal y como se especifica en el anexo IB;

Considerando que el proyecto de líneas directrices sobre los procedimientos de control de calidad de los análisis de residuos de plaguicidas, publicados en el anexo II⁽²⁾, ha sido debatido por expertos de los Estados miembros en Oeiras, Portugal, los días 15 y 16 de septiembre de 1997, y se debatió y se tomaron notas sobre dicho proyecto en el subgrupo de residuos de plaguicidas del grupo de trabajo sobre productos fitosanitarios los días 20 y 21 de noviembre de 1997; que se ha acordado que el proyecto de líneas directrices debe ser aplicado en la medida de lo posible por los laboratorios de análisis de los Estados miembros y debe revisarse a la luz de la experiencia;

Considerando que, en virtud de la letra a) del apartado 2 del artículo 4 de la Directiva 90/642/CEE, los Estados miembros han de especificar los criterios aplicados para elaborar sus programas nacionales de control al transmitir a la Comisión información sobre su aplicación durante el año anterior; que dicha información debe incluir los criterios aplicados para la determinación del número de muestras que deban tomarse y los análisis que se deban realizar, así como los niveles de referencia aplicados y los criterios empleados para fijarlos; que deberán proporcionar información sobre la autorización de los laboratorios que lleven a cabo los análisis, con arreglo a la Directiva 93/99/CEE del Consejo, de 29 de octubre de 1993, sobre medidas adicionales relativas al control oficial de los productos alimenticios⁽³⁾;

Considerando que la información sobre los resultados de los programas de control se presta especialmente a su tratamiento, almacenamiento y transmisión mediante métodos electrónicos e informáticos; que la Comisión ha desarrollado formatos que podrán suministrarse a los Estados miembros en forma de disquete; que, por tanto, los Estados miembros deberían estar en condiciones de enviar a la Comisión sus informes en el formato normalizado; que la forma más eficaz de desarrollar dicho formato normalizado es la elaboración de directrices por parte de la Comisión;

⁽¹⁾ Codex Alimentarius, residuos de plaguicidas en los productos alimentarios, Roma, 1994, ISBN 92-5-203271-1; vol. 2, p. 372.

⁽²⁾ Publicado anteriormente como documento VI/7826/97 de la Comisión.

⁽³⁾ DO L 290 de 24.11.1993, p. 14.

Considerando que las medidas previstas en la presente Recomendación se ajustan al dictamen del Comité fitosanitario permanente,

RECOMIENDA A LOS ESTADOS MIEMBROS:

1. Que tomen muestras de las combinaciones de productos y residuos de plaguicidas indicadas en el anexo IA y las analicen, sobre la base del número de muestras de cada producto asignado a cada Estado miembro en el anexo IB, reflejando, en su caso, la proporción nacional, comunitaria y de terceros países en el mercado del Estado miembro; que, por un plaguicida, como mínimo, que pueda suponer un riesgo grave, se someterá uno de los productos a un análisis individual de los componentes de la muestra global: se tomarán dos muestras de un número adecuado de componentes, que, cuando sea posible, serán productos obtenidos por un único productor; si en la primera muestra global se encuentra un nivel detectable de plaguicidas, los componentes de la segunda muestra se analizarán individualmente; en 1999 se incluirá la combinación de pimientos y metamidofós.
2. Que, a más tardar el 31 de agosto de 2000, comuniquen los resultados de la parte del ejercicio específico asignado para 1999 en el anexo IA, junto con los métodos analíticos utilizados y los niveles de referencia alcanzados, de acuerdo con los procedimientos de control de calidad que figuran en el anexo II, en un formato que figure en el anexo III⁽¹⁾.
3. Que transmitan a la Comisión y a los Estados miembros, a más tardar el 31 de agosto de 1999, toda la información necesaria con arreglo al apartado 3 del artículo 7 de la Directiva 86/362/CEE y al apartado 3 del artículo 4 de la Directiva 90/642/CEE relacionada con el ejercicio de control de 1998 con objeto de garantizar, al menos mediante verificación de las muestras, la conformidad con los contenidos máximos de residuos de plaguicidas, que incluya:
 - 3.1. los resultados de sus programas nacionales referentes a los plaguicidas recogidos en los anexos II de las Directivas 86/362/CEE y 90/642/CEE, en relación con los contenidos armonizados, y cuando éstos no se hayan fijado a escala comunitaria, en relación con los contenidos nacionales vigentes;
 - 3.2. información sobre sus procedimientos de control de calidad en laboratorios y, sobre todo, información sobre aspectos de las líneas directrices sobre los procedimientos de control de calidad de los análisis de residuos de plaguicidas (anexo II) que no hayan podido aplicar o cuya aplicación haya sido difícil;
 - 3.3. información sobre la autorización de los laboratorios que lleven a cabo los análisis, con arreglo a las disposiciones del artículo 3 de la Directiva 93/99/CEE (incluido el tipo de autorización, el organismo de autorización y una copia del certificado de autorización).

Los destinatarios de la presente Recomendación serán los Estados miembros.

Hecho en Bruselas, el 3 de marzo de 1999

Por la Comisión
Franz FISCHLER
Miembro de la Comisión

⁽¹⁾ Publicado anteriormente como documento VI/1609/97 de la Comisión.

ANEXO IA

Combinaciones de plaguicidas y productos que habrán de controlarse durante el ejercicio específico establecido en el punto 1 de la presente Recomendación

Residuos de plaguicidas que deben analizarse	Años ⁽¹⁾			
	1999	2000	2001 ⁽²⁾	2002 ⁽³⁾
GRUPO A				
Acefato	(a)	(b)		
Grupo Benomil	(a)	(b)		
Clorpirifós	(a)	(b)		
Iprodione	(a)	(b)		
Metamidofós	(a)	(b)		
GRUPO B				
Diazinón	(a)	(b)	(c)	
Metalaxil	(a)	(b)	(c)	
Metidatión	(a)	(b)	(c)	
Tiabendazol	(a)	(b)	(c)	
Triazofós	(a)	(b)	(c)	
GRUPO C				
Clorpirifós-metil	(a)	(b)	(c)	(d)
Deltametrina	(a)	(b)	(c)	(d)
Endosulfán	(a)	(b)	(c)	(d)
Imazalil	(a)	(b)	(c)	(d)
Lambda-cialotrina	(a)	(b)	(c)	(d)
Grupo Maneb	(a)	(b)	(c)	(d)
Mecarbam	(a)	(b)	(c)	(d)
Permetrín	(a)	(b)	(c)	(d)
Pirimifós-metil	(a)	(b)	(c)	(d)
Vinclozólín	(a)	(b)	(c)	(d)

⁽¹⁾ Los datos indicativos para 2000, 2001 y 2002 dependen de los programas que se recomienden para esos años.

⁽²⁾ El grupo D se especificará más adelante.

⁽³⁾ Los grupos D y E se especificarán más adelante.

(a) Coliflores (frescas o congeladas), pimientos, trigo (grano), melones (pero no calabazas, ni sandías).

(b) Arroz (descascarillado o pulido), pepinos, repollos, guisantes (congelados o frescos, analizados sin vainas).

(c) Manzanas, cebada, tomates, lechugas.

(d) Peras, plátanos, alubias (frescas o congeladas), patatas.

ANEXO IB

Número de muestras de cada producto que debe tomar cada Estado miembro de acuerdo con el programa comunitario de control coordinado para 1999

B	DK	D	EL	E	F	IRL	I	L	NL	A	P	FIN	S	UK	Total
12	12	93	12	45	66	12	65	12	17	12	12	12	12	66	460

ANEXO II

Orientaciones sobre los métodos de control de calidad de los análisis de residuos de plaguicidas**Introducción**

Los datos sobre residuos de plaguicidas pueden utilizarse para comprobar el cumplimiento de los límites máximos de residuos (LMR), servir de base a medidas de aplicación de la normativa o evaluar la exposición de los consumidores a los plaguicidas. El análisis de residuos es difícil, y resulta fundamental disponer de métodos adecuados de control de su calidad para demostrar la validez de los resultados, sin incurrir en gastos innecesarios. Para poder cuantificar los residuos de plaguicidas, es necesario identificarlos correctamente. En los casos en que sea importante conocer la cantidad del residuo detectado, se aplicarán los requisitos más estrictos de los recogidos en el presente documento. Se podrán aplicar las alternativas menos estrictas cuando el nivel exacto de residuos sea relativamente poco importante como, por ejemplo, cuando sea suficiente saber que los residuos se ajustan a los LMR. Como apéndice figura un glosario de los términos utilizados.

Principios de funcionamiento

2. Las actividades del laboratorio deben cumplir los requisitos de un sistema de acreditación homologado, que se ajuste a la EN 45001 o a las buenas prácticas de laboratorio (BPL).
3. El laboratorio debe participar en sistemas apropiados de ensayo de la aptitud, como los organizados por la Comisión Europea, FAPAS y CHEK. Si se obtienen puntuaciones z inaceptables, deberá corregirse el problema antes de realizar más análisis de los plaguicidas correspondientes.
4. Respecto a los resultados cuantitativos, los pesos y volúmenes críticos deben medirse con equipos que tengan una exactitud del $\pm 2\%$ y, preferentemente, del $\pm 1\%$. El equipo volumétrico y de pesada debe calibrarse, mantenerse y utilizarse de acuerdo con las instrucciones del fabricante. Un tratamiento similar debe aplicarse al equipo espectrométrico, que requiere calibración de la longitud de onda, relación masa-carga, etc. Dentro de lo posible, los análisis deben englobar los componentes definidos por los LMR.

Toma, transporte, tratamiento y conservación de las muestras*Toma de muestras*

5. La toma de muestras debe ajustarse a lo dispuesto en la Directiva 79/700/CEE del Consejo⁽¹⁾ o en la normativa que la sustituya. Cuando sea poco práctico tomar aleatoriamente muestras primarias de un lote, deberá registrarse el método utilizado para el muestreo.

Transporte de las muestras

6. Las muestras deben transportarse al laboratorio en recipientes limpios y sólidamente envasadas. Con la mayoría de las muestras pueden utilizarse bolsas de polietileno, ventiladas cuando sea adecuado, pero con las muestras que deben someterse a análisis para detectar residuos de fumigantes es necesario utilizar bolsas de baja permeabilidad (por ejemplo, de película de nailon). Las muestras de productos preenvasados para su venta al por menor no deben sacarse de su envase antes del transporte. Es posible que los productos percederos o muy frágiles (por ejemplo, frambuesas

⁽¹⁾ DO L 207 de 15.8.1979, p. 26.

maduras) tengan que congelarse para evitar su deterioro y transportarse luego en «hielo seco» o similar, para evitar que deshielen durante el trayecto. Análogamente, las muestras que estén congeladas en el momento de su recogida deben transportarse sin descongelar. Las muestras que puedan deteriorarse por el frío (por ejemplo, los plátanos) deben protegerse de las temperaturas tanto demasiado altas como demasiado bajas. Es necesario identificar las muestras de forma clara e indeleble, utilizando etiquetas que no puedan despegarse de forma involuntaria. El uso de rotuladores con disolventes orgánicos debe evitarse para marcar las bolsas que contengan muestras cuyo contenido en residuos de fumigantes vaya a analizarse. Con la mayoría de las muestras es fundamental la rapidez en la transmisión al laboratorio, que debe realizarse preferentemente en el plazo de un día. Las muestras perecederas, frágiles o pesadas, que puedan deteriorarse o estropearse durante el trayecto, exigen una atención especial a la hora del envasado. El estado de las muestras entregadas al laboratorio debe acercarse al que sería aceptable para un comprador con criterio; en caso contrario, las muestras deben considerarse en principio como no aptas para el análisis.

Tratamiento de la muestra para su análisis

7. Tras su recepción, el laboratorio debe asignar a cada muestra un código único de referencia.
8. El tratamiento de las muestras y el submuestreo deben realizarse antes de que se produzca ningún deterioro visible de la muestra. Las muestras enlatadas, desecadas o transformadas de forma similar deben analizarse dentro de su período de validez, salvo que se conserven ultracongeladas.
9. Debe demostrarse que los métodos de tratamiento y conservación de las muestras no afectan de forma significativa a los residuos estudiados. Las muestras deben homogeneizarse, triturarse o mezclarse antes de retirar de ellas porciones para el análisis. Las muestras deben triturarse congeladas (es decir, en presencia de «hielo seco» o similar) cuando en caso contrario se corriera el riesgo de perder en este proceso residuos lábiles. En los casos en que se sepa que el proceso de trituración, etc., afecta a los residuos (por ejemplo, de ditiocarbamatos o fumigantes) y no se disponga de procedimientos alternativos prácticos, la porción analítica podrá consistir en unidades enteras del producto, o en segmentos retirados de unidades completas. Así pues, si la porción analítica consiste en pocas unidades o segmentos, es poco probable que sea representativa de la muestra analítica, por lo que deberán analizarse desde el principio varias porciones para proporcionar una mejor indicación del valor medio. Todos los análisis deben emprenderse a la mayor brevedad posible, a fin de reducir la necesidad de conservación de las muestras. Puede ser necesario que los análisis de residuos de plaguicidas muy lábiles o volátiles se terminen el mismo día en que se reciba la muestra.

Patrones de plaguicidas, soluciones de calibración, etc.

Identidad y pureza de los patrones

10. Los patrones de referencia (con inclusión de los plaguicidas, sus metabolitos y sus productos derivados o de degradación) y los patrones internos deben tener una pureza conocida, siempre que sea posible. Tras su recepción, debe anotarse la fecha y dárseles una referencia única y una fecha de caducidad. La fecha de caducidad asignada puede diferir de la dada por el suministrador del patrón de referencia, si se sabe que esto es adecuado para el plaguicida en las condiciones de almacenamiento aplicadas. En el caso de los patrones certificados es conveniente, y en el de los patrones no certificados es obligatorio, comprobar su identidad y pureza (aproximada) por cromatografía, espectrofotometría de infrarrojos, espectrometría de masas (EM) o espectrometría de resonancia magnética nuclear. Siempre que sea posible, debe justificarse que el espectro de referencia utilizado con este fin es compatible con la estructura química del analito. Los patrones de referencia pueden conservarse con posterioridad a la fecha asignada de caducidad si se demuestra que la pureza sigue siendo aceptable, pero debe asignarse entonces una nueva fecha de caducidad. En caso contrario, deben sustituirse. La pureza relativa de los patrones de referencia nuevo y viejo del mismo plaguicida puede determinarse comparando las respuestas del detector obtenidas con diluciones simultáneas, recién preparadas, de los materiales nuevo y viejo (véase también el punto 15). Conviene investigar las diferencias entre los patrones de referencia viejo y nuevo que no puedan achacarse a diferencias en la pureza indicada y revisar la longitud o las condiciones del período de almacenamiento, según corresponda.

11. Deberá demostrarse que la respuesta cromatográfica, etc., obtenida del patrón es achacable al analito, antes de realizar el análisis de las muestras y, de preferencia, mediante EM. Cuando la especie detectada sea un producto de pirólisis que también es un metabolito del plaguicida⁽¹⁾, debe utilizarse un sistema alternativo de detección si el metabolito no está incluido en la definición del LMR.

Conservación de los patrones

12. Los patrones de referencia pueden conservarse en sus envases de origen, cuando sea conveniente, pero los tapones no deben ser de caucho. Si, durante el almacenamiento, se aprecia un cambio visible del patrón, éste no se utilizará sin comprobar previamente su pureza, salvo que el fenómeno se deba simplemente a la congelación y descongelación. Los patrones de plaguicidas deben conservarse de acuerdo con las instrucciones de los fabricantes (cuando existan) para reducir al mínimo su degradación. En general, es satisfactorio el almacenamiento a baja temperatura (frigorífico o congelador) en la oscuridad. Los recipientes deben estar sellados para evitar la entrada de agua, la cual es especialmente probable durante la adaptación a la temperatura ambiente.

Preparación, uso y conservación de las soluciones, suspensiones, etc., del patrón del analito

13. La preparación de las soluciones (o diluciones sólidas) de plaguicidas exige una cuidadosa atención a los detalles. Deben registrarse la identidad y la masa (o el volumen, en caso de compuestos muy volátiles) del patrón de referencia, la identidad del disolvente (u otro agente de dilución) empleado, y los volúmenes calibrados de los matraces y pipetas que se utilicen. Los compuestos sólidos amorfos deben homogeneizarse antes de retirar de ellos una porción para pesarla. Las diluciones inicial (madre) y posteriores (de trabajo) deben identificarse de forma unívoca, quedar etiquetadas de forma permanente y sus concentraciones deben corregirse para tener en cuenta la pureza del patrón de referencia (cuando se conozca con certeza). No es necesario identificar unívocamente las distintas alícuotas de las soluciones utilizadas para la calibración, pero deben registrarse su origen y su método de preparación.
14. El plaguicida no debe reaccionar con el disolvente utilizado para preparar las soluciones y debe presentar una solubilidad adecuada en dicho disolvente. Éste debe ser apropiado para el método de análisis y compatible con el sistema de determinación utilizado. Debe evitarse la adsorción a los envases, sobre todo de los plaguicidas iónicos, mediante adición de ácido, silanización del material de vidrio, o uso de recipientes de plástico, según convenga, pero tales medidas no deben interferir con la detección posterior del plaguicida. Debe pesarse una cantidad del patrón de referencia del plaguicida no inferior a unos 10 mg, directamente en un matraz aforado, siempre que sea posible. Otra posibilidad es pesar el plaguicida en un recipiente prepesado (o tarado) y pasarlo cuantitativamente a un matraz aforado enjuagando con disolvente. Los plaguicidas líquidos volátiles deben pasarse midiendo su peso o volumen (si se conoce su densidad) directamente a un disolvente menos volátil en un matraz aforado. Los fumigantes gaseosos pueden recogerse burbujéandolos en el disolvente y pesando la masa transferida, o preparando diluciones gaseosas (por ejemplo, con una jeringa hermética a los gases). En este último caso, la mezcla no debe entrar en contacto con metales reactivos.
15. Las soluciones (o diluciones en fase sólida) de plaguicidas deben recibir una fecha de caducidad, tras la cual deberán desecharse en principio. Es conveniente diluir (en un extracto matricial, en su caso) soluciones madre recién preparadas y compararlas con las que se vayan a desechar. Si la respuesta media del detector a la solución nueva difiere en más del $\pm 5\%$ de la vieja⁽²⁾, debería comprobarse la exactitud de la solución nueva frente a otra recién preparada. El número de determinaciones necesario para esta comparación depende de la precisión del sistema utilizado de detección. Si la respuesta de la solución madre vieja se confirma como $>5\%$ inferior a la de la solución nueva, debe reducirse el período de conservación de las soluciones o mejorarse las condiciones del almacenamiento. Si las respuestas de los patrones madre nuevo y viejo no difieren de forma significativa, puede considerarse la asignación de un período de conservación más prolongado. Las suspensiones acuosas de ditiocarbamatos y las soluciones (o diluciones gaseosas) de plaguicidas fumigantes muy volátiles deben ser recién preparadas, por lo que no es apropiado com-

⁽¹⁾ Por ejemplo, 4,4'-diclorobenzofenona a partir de dicofof, tetrahidroftalimida a partir de captano y captafol, ftalimida a partir de folpet, 2-clorobenzonitrilo a partir de clofentecina.

⁽²⁾ Otro posible criterio es que una prueba *t* de las medias no muestre una diferencia significativa al nivel del 5%.

parar los patrones nuevo y viejo. La validez de estos patrones puede comprobarse comparándolos con uno recién preparado de forma independiente.

16. La respuesta de ciertos sistemas de detección (por ejemplo, CG, CL-EM, ELISA) a algunos plaguicidas puede verse afectada por la presencia de sustancias coextraídas de la muestra. Estos «efectos matriciales» pueden observarse como respuestas aumentadas o disminuidas respecto a las producidos con soluciones del analito en disolventes simples. La distribución en los análisis *headspace* y MEFS se ve afectada también con frecuencia por otros componentes presentes en las muestras. Ciertos efectos de aumento o supresión en CG pueden reflejar un aumento o un descenso de la eficacia de la transmisión del plaguicida a través del inyector, respecto a la que se observa con el disolvente solo. La respuesta de EM puede verse afectada por los componentes matriciales que eluyen a la vez, modificando la eficacia de la ionización o la recogida de los iones. La presencia, o ausencia, de tales efectos puede demostrarse comparando la respuesta del detector al analito en una solución con un disolvente simple frente a la proporcionada por la equivalente con ajuste matricial. Los efectos matriciales pueden ser muy variables e imprevisibles, y la demostración inicial de la presencia de un efecto mensurable, o de su ausencia, no indican que esta situación vaya a mantenerse posteriormente. En tales casos, puede obtenerse una calibración más fiable si las soluciones de calibración tienen ajuste matricial. La «concentración matricial» empleada debe ser constante en todos los análisis de un lote. Para preparar extractos de soluciones (etc.) de calibración con ajuste matricial pueden utilizarse muestras de las que se sepa que no contienen residuos detectables ni compuestos de interferencia (es decir, «blancos»). Los extractos blancos necesarios a este fin pueden prepararse de la forma más conveniente durante la extracción de lotes de muestras. Estos extractos blancos también pueden analizarse sin adición de plaguicidas, para demostrar si ha habido contaminación durante la extracción y depuración, y si las repuestas del detector a los componentes matriciales interfieren con la determinación del analito. Las soluciones de calibración con ajuste matricial o con varios plaguicidas pueden ser menos estables que las soluciones de un único plaguicida en un disolvente puro.
17. Las soluciones no deben exponerse a la luz directa y deben conservarse a baja temperatura en la oscuridad, en un frigorífico o congelador, cerradas para evitar la pérdida de disolvente y la entrada de agua. Las soluciones extraídas de un lugar a baja temperatura deben alcanzar la temperatura ambiente y volver a mezclarse antes de su utilización.
18. Salvo que los extractos y soluciones de calibración tengan patrones internos, no puede aceptarse ninguna pérdida de disolvente por evaporación que no esté medida. Las pérdidas de disolvente a partir de pequeños volúmenes son difíciles de evaluar y, a falta de patrón interno, es necesario extremar la atención para evitar que haya evaporación. Cuando se utilice un patrón interno, también deben reducirse al mínimo las pérdidas por evaporación, a fin de evitar influir en los efectos matriciales (véase el punto 16). Los cierres de membrana son particularmente proclives a las pérdidas por evaporación (además de constituir una fuente de contaminación) y deben sustituirse lo antes posible una vez perforados, si se quieren conservar los extractos en los viales.

Extracción y concentración

Condiciones y eficacia de la extracción

19. Las porciones analíticas deben desintegrarse totalmente antes de la extracción o durante la misma, a fin de maximizar la eficacia de la extracción, excepto en aquellos casos en que se haya demostrado que la naturaleza del proceso (por ejemplo, extracción mediante fluido supercrítico con determinados tipos de muestra) hace que la desintegración sea innecesaria. Debe evitarse el calentamiento excesivo durante la extracción, a fin de reducir las pérdidas de disolvente o plaguicida. Si se sabe que la temperatura, el pH, etc., afectan a la eficacia de la extracción o a la estabilidad del plaguicida, será necesario controlar estos parámetros.
20. Cuando no se pretenda conseguir la extracción total del residuo a partir de la porción analítica, siendo suficiente obtener de la mezcla de extracción una alícuota del extracto, el volumen de disolvente añadido inicialmente deberá medirse con precisión del $\pm 1\%$. Será necesario evitar o medir (pesando o añadiendo un patrón interno) la evaporación de disolvente antes de la obtención de la alícuota. Cuando con este tipo de extracción pueda darse una pérdida de disolvente superior al 1%, habrá que medir sistemáticamente esta pérdida.

Concentración y dilución del extracto para conseguir el volumen deseado

21. Es necesario extremar el cuidado cuando deba evaporarse un extracto hasta sequedad, ya que de esta manera pueden perderse de las superficies cantidades traza de muchos plaguicidas. Puede usarse como protección una pequeña cantidad de un disolvente de elevado punto de ebullición y la temperatura de evaporación deberá ser lo más baja posible. Debe evitarse la formación de espuma y la ebullición fuerte de los extractos, así como la dispersión de gotitas. En general, es preferible utilizar una corriente de nitrógeno seco o la evaporación centrífuga antes que una corriente de aire para la evaporación a pequeña escala, ya que es más probable que el aire provoque la oxidación o introduzca agua y otros contaminantes.
22. Cuando los extractos deban llevarse a un volumen especificado, deberán utilizarse recipientes aforados exactamente de una capacidad no inferior a 1 ml. Cuando se disuelvan extractos secos en un volumen fijo de disolvente aportado a partir de una jeringa o equipo similar, el disolvente deberá tener un punto de ebullición suficientemente elevado como para evitar que haya evaporación posterior. Cuando el volumen final de disolvente no se mida directamente, deberá añadirse una masa fija de patrón interno para permitir la medida del volumen, especialmente en caso de volúmenes inferiores a 1 ml.
23. La estabilidad de los plaguicidas en los extractos puede variar ampliamente en función del plaguicida y de la naturaleza del extracto. Aunque la conservación de extractos en un frigorífico o congelador puede ser útil, la pérdida durante un día a la temperatura de una gradilla de automuestreador conectado a un equipo de CG puede ser igual a la que se da durante un mes de conservación en condiciones de ultracongelación. La estabilidad de los plaguicidas en los extractos debe investigarse durante la validación del método.

Contaminación e interferencia*Contaminación*

24. Las muestras deben separarse entre sí y de otras fuentes de posible contaminación, durante el trayecto hacia el laboratorio y la conservación en el mismo. Esto es especialmente importante en caso de residuos superficiales o polvorientos, o de plaguicidas volátiles, y las muestras que pudieran contener tales residuos deben ir en bolsas cerradas doblemente de polietileno o nailon, y transportarse y tratarse por separado. Las medidas de lucha contra las plagas aplicadas en el laboratorio o en su proximidad, en caso de que sean indispensables, deberán quedar limitadas al uso de productos cuya presencia como residuos no se investigue.
25. Deberán estudiarse los disolventes (con inclusión del agua), reactivos, coadyuvantes de filtración, etc., para detectar la presencia de eventuales problemas de interferencia. Los disolventes utilizados para el análisis de residuos de fumigantes pueden ser especialmente problemáticos por la posibilidad de que las impurezas de los disolventes y el plaguicida tengan volatilidades similares y sean químicamente idénticos a los residuos.
26. El equipo y los recipientes utilizados para el análisis de residuos deben estar exentos de contaminantes que interfieran significativamente. Debe limpiarse escrupulosamente todo el equipo volumétrico reutilizable, como matraces, pipetas y jeringas. Para los patrones de calibración se utilizará un material de vidrio, etc., distinto del utilizado para los extractos de las muestras. Los artículos de caucho y plástico (por ejemplo, cierres, guantes protectores, frascos lavadores), abrillantadores y lubricantes son posibles fuentes de interferencia analítica. Es especialmente problemática la contaminación por ditiocarbamatos, etilenotiourea y difenilamina a partir de artículos de caucho o ciertos aceites lubricantes, debido a que no pueden distinguirse de los residuos de plaguicidas.
27. Los cierres de viales deben estar recubiertos de teflón. Para evitar que los extractos entren en contacto con los cierres, especialmente tras su perforación, los viales se mantendrán de pie. Los cierres de los viales deben sustituirse rápidamente tras su perforación cuando sea necesario volver a analizar los extractos. Los viales desechables no deben volver a utilizarse.

28. Cuando se utilice un patrón interno, deberá evitarse la contaminación inadvertida de los extractos o soluciones de plaguicidas con el patrón interno y viceversa.

Interferencia

29. Es frecuente y debe reconocerse la interferencia a partir de componentes naturales de las muestras, coextraídos durante el análisis de los residuos. Cuando el analito esté de forma natural en la muestra o se produzca a partir de ella (por ejemplo, bromuros inorgánicos en todos los productos, azufre en el suelo, o disulfuro de carbono producido por las *Cruciferae*), los residuos de bajo nivel procedentes del plaguicida no pueden distinguirse de los niveles naturales. La presencia natural de estos analitos debe tenerse en cuenta a la hora de planificar los análisis y de interpretar sus resultados. No todas las interferencias producen respuestas simples y positivas en los detectores. Al coeluir plaguicidas o componentes matriciales de las muestras, pueden producirse efectos de supresión o refuerzo en la transmisión de la cromatografía gaseosa, o en la eficacia de la producción/recogida de iones en la EM. Cuando esto suceda, deberá evaluarse la respuesta del sistema de detección a los plaguicidas, por separado y con otros plaguicidas, en disolventes puros y en extractos «blancos» adecuados. Deben analizarse blancos de reactivos (blancos de procedimiento) en la validación del método y, posteriormente, cada vez que sea necesario para distinguir la interferencia debida a la matriz de la que pueda introducirse durante el análisis.

Calibración analítica e integración cromatográfica

Condiciones básicas de una calibración aceptable

30. En un lote de determinaciones, la calibración debe hacerse con medidas al menos por duplicado de la respuesta del detector a cada nivel. En todos los casos, las respuestas del detector que se utilicen para cuantificar los niveles de residuos deben situarse dentro de la banda dinámica del sistema de detección.
31. Al determinar la presencia o ausencia de residuos mensurables en las muestras, los residuos por debajo del nivel mínimo calibrado (NMC, correspondiente al límite previsto de comunicación) deben consignarse como «< [NMC] mg/kg», tanto si se observa respuesta al analito como si no. Cuando se considere necesario informar de la presencia de residuos mensurables por debajo del NMC utilizado inicialmente, deberán realizarse nuevas determinaciones con un nuevo NMC inferior.
32. Cuando un lote de análisis incluya muestras con residuos cuyo nivel esté alrededor o por debajo del NMC, la respuesta del detector al analito deberá ser cualitativamente distinguible y mensurable al NMC. Cuando sea inadecuada la respuesta al NMC previsto, deberá adoptarse como NMC un nivel de calibración más elevado que cumpla los criterios. En general, para el NMC es aceptable una relación mínima señal/ruido (S/R) de 3:1, aunque esto puede aplicarse a la suma de señales, por ejemplo con datos de EM. Aunque la relación S/R suele expresarse en términos de ruido «electrónico» o «de detector», también debe tenerse en cuenta el «ruido químico» procedente de compuestos de interferencia que eluyen conjuntamente.
33. Es aceptable la calibración por interpolación entre dos niveles cuando los factores de respuesta media de cada nivel indiquen que la respuesta es lineal (es decir, el factor de respuesta inferior no sea menos del 90 % del factor de respuesta superior). Cuando se utilicen tres o más niveles, podrá trazarse una recta apropiada de calibración. En principio, la recta de calibración no tiene que pasar forzosamente por el origen. Cuando los cálculos estén informatizados, el ajuste de la calibración deberá inspeccionarse visualmente, evitando confiar en coeficientes de correlación, para asegurarse de que la línea se ajusta de forma satisfactoria en la región correspondiente a los residuos detectados. Cuando sea grande la diferencia entre los niveles de calibración y la interpolación parezca dudosa, podrán utilizarse los distintos niveles como calibraciones puntuales.
34. El cálculo de datos de recuperación o de residuos por extrapolación a partir de los niveles calibrados puede introducir inexactitudes respecto al grado de extrapolación. El cálculo a partir de un único punto de calibración conlleva la mayor probabilidad de implicar una extrapolación y

supone una respuesta lineal, con ordenada en el origen igual a cero. La extrapolación es aceptable para calcular resultados por encima del NMC, si la respuesta de la muestra está dentro del $\pm 10\%$ de la respuesta de calibración si se supera el LMR, o está dentro del $\pm 50\%$ si no se supera el LMR. Cuando el nivel de adición para la recuperación corresponda al NMC, la recuperación $< 100\%$ puede calcularse por extrapolación, aunque la estimación puede ser inexacta.

35. La calibración a dos o más niveles con, por ejemplo, calibración adicional al doble del NMC objetivo, proporciona un NMC de seguridad si no puede medirse el nivel objetivo y permite en general la estimación de forma más exacta de una banda más amplia de niveles de residuos. La calibración a un único nivel puede utilizarse en pruebas de selección bien para determinar si el nivel de calibración es superado o no por los residuos o bien para cuantificar los residuos que estén en el nivel de calibración o cerca de éste. La última aplicación puede proporcionar resultados más exactos que la calibración a varios niveles en caso de que la respuesta del detector sea variable.
36. Los extractos que contengan un elevado nivel de residuos pueden diluirse para llevarlos a la banda de calibración, pero entonces puede ser necesario ajustar la «concentración de la matriz» en las soluciones de calibración, ya que los efectos matriciales sobre la respuesta pueden verse disminuidos por la dilución de los componentes matriciales presentes en los extractos (etc.) de la muestra.

Calibración en lotes de determinaciones

37. En una secuencia de determinaciones (por ejemplo, cromatografía) las determinaciones de calibración deben encuadrar a las muestras; es decir, cada secuencia debe iniciarse y terminarse con una calibración. Puede ser necesario realizar calibraciones intermedias si la respuesta del sistema de detección es demasiado variable. En determinaciones paralelas (por ejemplo, ELISA con placas de 96 pocillos) las calibraciones deben distribuirse para detectar eventuales diferencias en la respuesta debidas a la posición.
38. En general los tamaños de los lotes para la determinación deben ajustarse de forma que las respuestas del detector ante calibraciones duplicadas de encuadramiento no difieran en más del 20%. Cuando la respuesta difiera en más del 20%, deberán repetirse las determinaciones en lotes más pequeños. La repetición de las determinaciones no será necesaria en las muestras que contengan residuos por debajo del NMC, si la respuesta del NMC se mantiene mensurable a lo largo de todo el lote.
39. Los residuos que deban cuantificarse con exactitud deberán ir acompañados por una calibración apropiada. Siempre que sea posible, el sistema de detección deberá calibrarse respecto a todos los analitos investigados, en cada lote de análisis. Si, para pruebas de selección de residuos múltiples, esto exigiera un número desproporcionadamente grande de determinaciones de calibración en cada lote (por ejemplo, cuando deban determinarse muchos analitos en soluciones distintas, porque en caso contrario interferirían mutuamente), el sistema de detección deberá calibrarse respecto a plaguicidas «de referencia», como mínimo, en cada lote de análisis de muestras. Los plaguicidas «de referencia» se definen en los puntos 39.1 y 39.2. Los plaguicidas «de referencia» pueden combinarse en una sola solución. La frecuencia mínima aceptable de calibración durante el análisis de selección se recoge en el cuadro 1. Cuando un plaguicida concreto no esté calibrado en un lote de determinaciones, los resultados relativos a dicho plaguicida deberán considerarse con precaución.
 - 39.1. En los casos siguientes, **todos** los analitos buscados deben considerarse como analitos de referencia:
 - i) cuando se haya superado un LMR,
 - ii) cuando, por cualquier otra razón, los analitos buscados deban cuantificarse con una exactitud demostrable,
 - iii) cuando se empleen métodos de residuo único.
 - 39.2. En todos los demás casos, los analitos de referencia deberán incluir los recogidos a continuación:
 - i) los plaguicidas que puedan detectarse probablemente en las muestras analizadas, y

- ii) dos o más plaguicidas que presenten la mayor probabilidad de dar una respuesta o recuperación escasa o variable, y
- iii) un solo plaguicida del que se espere obtener una respuesta y recuperación repetiblemente buena.

La categoría i) puede incorporar las condiciones de las categorías ii) y iii).

Cuadro 1

Frecuencias mínimas de las determinaciones de calibración y recuperación

	Plaguicidas de referencia	Plaguicidas encontrados raramente en los productos analizados	Plaguicidas no encontrados previamente, o que ya no se encuentran en los productos analizados
<i>Calibración</i>	Dos niveles, dos inyecciones (etc.) de encuadramiento de todos los analitos, en cada lote de determinaciones. El tamaño del lote debe ajustarse de forma que las respuestas de la calibración de encuadramiento no varíen en >20 %	Un programa escalonado que incluya todos estos plaguicidas una vez cada diez lotes de determinación o cada tres meses. Dos niveles, dos inyecciones de cada uno, encuadrando el lote de determinaciones	Una vez al año o en cada supervisión. Dos niveles, dos inyecciones de cada uno encuadrando el lote de determinaciones
<i>Recuperación</i>	Uno por cada plaguicida en cada lote de análisis/extracciones	Uno por cada plaguicida, sincronizado con la correspondiente serie de calibración, como arriba	Uno por cada plaguicida, sincronizado con la correspondiente serie de calibración, como arriba

Notas:

- a) Los plaguicidas de referencia se definen en los puntos 39.1 y 39.2 anteriores.
- b) Cuando se pretenda incluir en los análisis otros plaguicidas, los de referencia deberán elegirse con mucha atención, para garantizar que las respuestas del detector frente a los plaguicidas de referencia demuestran que los residuos de los otros plaguicidas se van a detectar con la sensibilidad declarada.
- c) Cuando no se realicen en los lotes la calibración ni la recuperación de un plaguicida concreto, existe el riesgo de que en mediciones posteriores pueda verse que los resultados del plaguicida no son válidos para estos lotes.

Calibración con ajuste matricial

40. Ciertos aspectos, como la transmisión cromatográfica, la respuesta del detector o la distribución en el análisis *headspace*, pueden alterarse por la presencia de componentes de la matriz de la muestra o los disolventes, etc. (véase el punto 16). En general, los patrones de calibración de plaguicidas deben prepararse recientemente en un extracto matricial que proporcione una calibración exacta (es decir, con ajuste matricial). Es posible que el producto blanco utilizado para el ajuste matricial tenga o no tenga que ser idéntico a las muestras, pero el carácter variable e imprevisible de los efectos matriciales exige que el uso de una matriz no idéntica se revalide periódicamente. Respecto a cualquier plaguicida y muestra en concreto, la validez de la matriz utilizada para la preparación de las soluciones de calibración puede comprobarse añadiendo una cantidad conocida del plaguicida al extracto (etc.) de la muestra y comparando el aumento producido en la respuesta del analito frente a la respuesta producida por el patrón de calibración con ajuste matricial supuestamente equivalente.
41. Es necesario tener cuidado cuando el material utilizado para preparar las calibraciones con ajuste matricial contiene el analito o bien produce una señal del detector que interfiere con la determinación del analito. Se distinguen varios casos, cada uno de los cuales puede añadir incertidumbre al resultado final.

- 41.1. Cuando el analito está presente de forma natural en todas las muestras y sólo son importantes los niveles muy superiores a los presentes en la naturaleza; por ejemplo, la presencia de bromuros inorgánicos en el apio. En la calibración debe incluirse un nivel «cero» y debe elegirse el material blanco en función de su bajo contenido en analito. La concentración de analito en el blanco se determina a partir de la pendiente y de la ordenada en origen (nivel cero) de la curva de calibración y este valor debe añadirse a los niveles teóricos de calibración. El valor del blanco no debe restarse del nivel encontrado en las muestras. El cero se hace equivalente al nivel del material blanco y, por tanto, es el NMC. El material blanco debe homogeneizarse para garantizar que el NMC se mantiene similar de un lote a otro. Los resultados por debajo del nivel cero deben expresarse según se indica en el punto 31.
- 41.2. Cuando el analito es de origen natural y detectable en todas las muestras o en su mayoría, pero el nivel está cerca o por encima del NMC objetivo; por ejemplo, el disulfuro de carbono producido en el género *Brassica*. Puede utilizarse un método más específico (en este caso, respecto a los ditiocarbamatos), o puede fijarse el NMC objetivo a un nivel mucho más elevado, interpretándose los resultados con precaución.
- 41.3. Cuando el analito es detectable en todas las muestras pero no está presente de forma natural; por ejemplo, el imazalil en determinados cítricos. Previa confirmación rigurosa de que realmente hay residuos mensurables presentes con frecuencia elevada, para la calibración debe utilizarse una muestra que contenga un nivel de analito particularmente bajo, según se describe en el punto 41.1.
- 41.4. Cuando el «fondo» no se debe al analito sino a una sustancia natural o sintética que interfiere, presente en algunas o todas las muestras. Debe utilizarse una depuración más eficaz o un sistema de detección más específico. Cuando esto no sea posible y el nivel máximo encontrado en el material «blanco» esté por debajo del NMC objetivo, podrá aplicarse un tratamiento similar al recogido en el punto 41.1. En este caso, los resultados deben interpretarse con precaución y los residuos > NMC deben confirmarse de forma rigurosa.
42. En análisis por CG, normalmente es necesario tanto el ajuste matricial de las soluciones de calibración como el cebado del inyector/columna. El efecto de cebado recuerda a un efecto matricial de larga duración, pero no suele ser permanente ni eliminar los efectos matriciales. En caso necesario, el cebado debe realizarse inmediatamente antes de la primera serie de determinaciones de calibración en un lote de análisis.

Efectos de las mezclas de plaguicidas sobre la calibración

43. Es aceptable una calibración y una recuperación que utilicen patrones mixtos de plaguicidas, pero debe comprobarse que el sistema de detección ofrece una respuesta similar a los plaguicidas con ajuste matricial, por separado y en mezcla. En los raros casos en que estas respuestas difieran de forma significativa, los residuos de los distintos plaguicidas deberán cuantificarse utilizando patrones de calibración individuales. En casos excepcionales, los residuos múltiples pueden necesitar un patrón de calibración preparado especialmente.

Calibración de plaguicidas formados por mezclas de isómeros, etc.

44. Cuando un patrón de calibración de un plaguicida esté formado por una mezcla de isómeros, etc., podrá aceptarse generalmente que la respuesta del detector es similar, teniendo en cuenta la molaridad, con cada componente. No obstante, los ensayos enzimáticos (por ejemplo, colinesterasa) y los inmunoensayos pueden dar errores de calibración si la proporción de componentes del patrón difiere significativamente de la del residuo medido. Para cuantificar tales residuos debe utilizarse otro sistema de detección.

Calibración con productos derivados o de degradación

45. Cuando el plaguicida se detecte como producto derivado o de degradación, las soluciones de calibración deben prepararse a partir de un patrón de referencia de dicho producto derivado o de degradación, cuando se pueda.

46. Debe evitarse la determinación de plaguicidas como derivados inestables (por ejemplo, ciertas bases de Schiff), que no pueden prepararse como patrones puros.

Integración cromatográfica

47. El analista debe examinar detenidamente todos los cromatogramas y comprobar y ajustar, en caso necesario, la línea de base. Cuando aparezcan picos de interferencia, deberá adoptarse un enfoque constante sobre la situación de la línea de base en todos los análisis, aunque dichos picos no puedan integrarse correctamente. Debe adoptarse un enfoque análogamente constante respecto a la integración de los picos con cola. Podrán utilizarse datos de altura de los picos o de área bajo los picos, según como se obtengan los resultados más exactos y repetibles (deducidos a partir de los datos de recuperación y calibración).
48. La calibración con patrones de isómeros (o similares) mezclados puede utilizar la suma de las áreas bajo los picos, la suma de las alturas de los picos, o la medida correspondiente a un solo componente, según la posibilidad que se muestre más exacta.

Métodos analíticos

Aceptabilidad de los métodos analíticos

49. Una validación adecuada del método analítico orienta sobre su idoneidad para el fin perseguido, aunque, en la práctica, el logro de un resultado satisfactorio depende en general del analista. La información sobre la validación, utilizada para justificar la selección de un método, debe hacer referencia a una banda apropiada de plaguicidas y matrices de muestras, y puede incluir: i) la exactitud y la precisión (reproducibilidad o repetibilidad) conseguidas, preferentemente a lo largo de una banda adecuada de concentraciones; ii) la sensibilidad conseguida; iii) pruebas de la especificidad; iv) una prueba de robustez o fortaleza.
50. En principio, el método analítico debe ser capaz de proporcionar una recuperación repetible (en caso de plaguicidas añadidos a niveles superiores a unas cinco veces sus límites de determinación) dentro de la banda 70-110 %, de todos los compuestos investigados por el método, y, a ser posible, con una recuperación media de cada compuesto situada entre el 80 y 100 %. Cuando la dificultad del análisis no permita esta exactitud y precisión y no se disponga de un método alternativo satisfactorio, este aspecto deberá tenerse en cuenta antes de tomar medidas de aplicación de la normativa. Antes de adoptar un método para el seguimiento, deberá evaluarse el resultado del mismo con el analista, mediante dos o más determinaciones de recuperación de cada una de varias matrices de muestras apropiadas. Cuando deba determinarse un residuo como fracción derivada de dos o más componentes del residuo, deberá evaluarse el resultado del método en relación con todos los componentes.

Métodos de determinación del contenido en grasa o del peso seco

51. Cuando los resultados se expresen en función del peso seco o del contenido en grasa, deberá ser constante el método utilizado para determinar el peso seco o el contenido en grasa. Lo mejor sería que se validara frente a un método reconocido de referencia.

Determinaciones de recuperación

Muestras, niveles de adición (spiking), inclusión en lotes de análisis

52. Los residuos que deban cuantificarse exactamente tendrán que ir acompañados por determinaciones simultáneas de recuperación. Cuando sea posible, la recuperación de todos los analitos buscados deberá determinarse en cada lote de análisis. No obstante, cuando esto exija un número des-

proporcionadamente grande de análisis de recuperación, por ejemplo cuando se busque un número muy grande de analitos utilizando detectores selectivos (por ejemplo, DCE, DNF), se aplicará la frecuencia mínima aceptable de determinaciones de recuperación de las diversas clases de plaguicidas que se recoge en el cuadro 1. El análisis de un material de referencia puede suponer una alternativa a la determinación de la recuperación, siempre que el material contenga los analitos pertinentes a unos niveles adecuados y que los residuos se conserven de forma estable.

53. La recuperación de los plaguicidas debe determinarse mediante adición (*spiking*) del analito a una muestra de matriz blanca, similar a la estudiada. El nivel de adición puede ser de 1 a 10 veces el NMC, el LMR, o algún otro nivel importante para las muestras concretas. Es preferible saber que el material blanco elegido no contiene niveles mensurables del analito. Si el material blanco contiene el analítico a niveles detectables (por ejemplo, bromuro inorgánico) o un compuesto de interferencia, el nivel de adición para la recuperación debe ser ≥ 5 veces el nivel presente en el material blanco. La concentración de analito (o analito aparente) en una matriz blanca de este tipo debe determinarse mediante análisis múltiple. Debe confirmarse que la señal del blanco se debe al analito, o lo que corresponda en cada caso.
54. En la medida en que sea posible, debe determinarse la recuperación de todos los componentes definidos por el LMR. Cuando un residuo se determine como fracción común, la recuperación sistemática (véase el cuadro 1) podrá determinarse respecto al componente que bien predomine normalmente en los residuos o bien sea probable que proporcione la recuperación más baja.

Aceptabilidad del resultado analítico

55. Independientemente de los niveles de adición, los datos de recuperación sistemática pueden ser más variables que lo indicado por los datos de repetibilidad procedentes de la validación del método. La recuperación debe ser objeto de seguimiento y, cuando se observe una desviación significativa en la recuperación media o un resultado inaceptable, deberán tomarse medidas correctoras. Debe prestarse atención a la evaluación de la recuperación al NMC con este fin. Es conveniente investigar las recuperaciones que difieran de la media sistemática en más de dos desviaciones típicas, y es obligatorio en caso de que la diferencia sea superior a tres desviaciones típicas. Aunque esto no significa automáticamente que dichas recuperaciones sean inaceptables, en principio habría que volver a analizar el lote. Generalmente, puede considerarse aceptable una recuperación sistemática en la banda de 60-140 % (puede ser necesario extremar la atención en la interpretación de la recuperación cuando el nivel de adición esté cerca del límite de determinación o del NMC). Cuando la media de la recuperación sistemática se acerque a un extremo de esta banda y algún resultado de recuperación se encuentre significativamente más allá, será necesario considerar con mucha precaución los resultados del lote de muestras. Excepcionalmente, cuando la recuperación sea baja pero constante y se conozca la justificación de este fenómeno (por ejemplo, que se deba a la distribución del plaguicida en el compartimento) puede ser aceptable una recuperación media inferior al 60 %. No obstante, siempre que sea posible, deberá utilizarse un método más exacto. Cuando sea inaceptable la recuperación del lote, bien se volverá a establecer una recuperación aceptable y se volverán a analizar todas las muestras del lote, o bien se considerará que los resultados no son más que semicuantitativos.
56. Cuando la recuperación de un plaguicida en un lote quede fuera del 70-110 %, será conveniente volver a analizar las muestras de las que se haya visto que contienen residuos no conformes del plaguicida, a fin de obtener resultados exactos apoyados con datos de recuperación dentro de la banda del 70-110 %. Si no puede conseguirse una recuperación dentro de esta banda, las decisiones sobre las medidas que deban tomarse han de tener en cuenta que el nivel de residuos puede no conocerse con una buena exactitud.
57. En determinados casos, la determinación de la recuperación puede no ser posible: por ejemplo, en caso de análisis directo de muestras líquidas y diversas MEFS o análisis *headspace*. En el análisis directo de líquidos, la exactitud y la precisión se determinan mediante la calibración, suponiendo que entre la toma de muestra y su análisis no se producen pérdidas del plaguicida (por ejemplo, por adsorción). En MEFS y análisis *headspace*, la exactitud y la precisión pueden depender de la medida en que el analito esté equilibrado dentro de las fases y entre las mismas; este extremo debe demostrarse siempre que sea posible.

Ensayo de idoneidad y análisis de los materiales de referencia

58. Según se indica en el punto 3, es fundamental la participación regular en ensayos pertinentes de idoneidad, así como la adopción de medidas adecuadas para solucionar los problemas que se observen. Además, podrán analizarse materiales de referencia internos, homogéneos y previamente caracterizados, a fin de obtener una prueba continua de la calidad del resultado analítico, si se sabe que los residuos presentes se conservan de forma estable.

Conformación de los resultados

Principios de la confirmación

59. Es imposible demostrar la ausencia completa de residuos, pero los resultados que estén por debajo del NMC y, por tanto, no deban comunicarse como números absolutos, se consideran confirmados si son aceptables la recuperación y los datos del NMC correspondientes al lote. La adopción del «límite de comunicación» al NMC evita el elevado e injustificable coste de demostrar la presencia o ausencia de residuos a niveles tan bajos que los datos dejan de tener sentido. Cuando un lote de análisis no haya incluido la calibración o la recuperación del plaguicida concreto, los datos correspondientes de los plaguicidas de referencia proporcionan sólo una prueba indirecta de que el análisis es satisfactorio. Estos resultados no pueden considerarse confirmados, aunque los datos puedan ser adecuados para ciertos fines.
60. Los resultados al NMC o por encima del mismo necesitan una prueba adicional para considerarse confirmados. Cuando el lote de análisis se haya realizado sin calibración del plaguicida concreto, los resultados deben considerarse sólo provisionales y es necesaria su confirmación. En este caso, el requisito mínimo es el nuevo análisis de los extractos, con una calibración adecuada de los plaguicidas detectados. Como los plaguicidas correspondientes deben detectarse raramente (véase el cuadro 1) y, por tanto, pueden ser poco usuales, debe preferirse el nuevo análisis de la muestra con la determinación simultánea de la recuperación.
61. Cuando tengan que tomarse medidas de aplicación de la normativa o tomar otras decisiones importantes, basándose en los resultados que superen el NMC, es fundamental disponer de datos aceptables de calibración y recuperación simultáneas, con el apoyo de una confirmación posterior. La naturaleza y la amplitud de la confirmación posterior exigida dependen de la importancia relativa del resultado concreto y de la frecuencia con que se encuentren residuos similares. Los métodos de control de calidad de los análisis de confirmación deben ser rigurosos.

Enfoques de la confirmación

62. La confirmación del analito detectado debe ser cuantitativa y cualitativa.
63. Los ensayos basados en la inmunoquímica, colorimetría, cromatografía en capa fina o detectores de captura electrónica tienden a necesitar la conformación más amplia, debido a su falta de especificidad. Cuando se utilicen detectores «selectivos» con CG o CL, una segunda columna cromatográfica de polaridad significativamente diferente (o un segundo sistema de detección «específica») proporciona una confirmación de carácter sólo limitado. Esto puede ser aceptable para residuos frecuentes de bajo nivel cuando una proporción de los residuos se confirme también mediante una técnica más concluyente, pero es preferible utilizar esta técnica más concluyente en todas las pruebas.
64. Cuando un residuo supere el LMR o cuando no deba estar presente en la muestra, el resultado deberá confirmarse por el método menos equivoco disponible y mediante análisis de una o más porciones analíticas adicionales. Los residuos presentes en las porciones repetidas podrán cuantifi-

carse bien con la técnica de selección o bien con la técnica de confirmación. El número de porciones repetidas que deban analizarse se determinará en función de la variación de los resultados obtenidos.

Confirmación por espectrometría de masas

65. La EM puede proporcionar la confirmación casi inequívoca de residuos de la mayoría de los plaguicidas, pero los datos de confirmación deben cumplir ciertos requisitos mínimos. Normalmente, deben utilizarse patrones de calibración con ajuste matricial a fines de confirmación de la cantidad, pero el espectro de masas de referencia debe proceder del patrón de referencia, o de una solución de éste en disolvente puro. Para evitar distorsiones de la proporción iónica, la cantidad de material utilizado para el espectro de referencia no debe sobrecargar el detector. La confirmación de los residuos de elevado nivel puede ser sencilla, pero los resultados próximos al límite de determinación de la EM deben considerarse según cada caso.
66. Los cromatogramas de los iones correspondientes deben tener picos (mínimo de tres exploraciones, S/R sumada mínima de 3:1) con tiempos de retención, forma de los picos y proporción de respuesta similares a los obtenidos con un patrón de calibración, analizado en el mismo lote. Cuando los cromatogramas de iones supuestamente no relacionados incluyan picos con una forma y un tiempo de retención similares, o cuando no se disponga de esta información (por ejemplo, a partir de una exploración limitada o de un seguimiento de iones seleccionados), puede ser necesaria una confirmación adicional. Cuando un cromatograma iónico presente datos de interferencia cromatográfica significativa, no habrá que basarse en el ion correspondiente para cuantificar o identificar los residuos.
67. Los espectros deben corregirse para tener en cuenta el fondo, cuando corresponda, pero éste debe seleccionarse con cuidado para evitar la distorsión de los datos. Cuando los iones no relacionados con el analito en un espectro de exploración completa con picos medios (es decir, desde m/z 50 hasta 50 unidades de masa mayores que el «ion molecular») no superen un cuarto de la intensidad del pico de base en los espectros de ionización por impacto electrónico, o un décimo con todos los demás métodos de ionización, podrá aceptarse el espectro como prueba suficiente de identidad. Cuando se superen estos límites y los iones no relacionados procedan de especies que se solapan cromatográficamente, podrá sustraerse un fondo diferente, o podrán buscarse pruebas complementarias. Las relaciones de intensidad de los iones principales deben estar en la banda del 80-120 % de los obtenidos a partir del patrón. Cuando un cromatograma iónico muestre interferencias cromatográficas significativas, el ion correspondiente no deberá utilizarse para determinar una relación de intensidad, y podrá ser necesario aportar pruebas complementarias. Para cuantificar un residuo se utilizará el ion más abundante que no presente interferencia cromatográfica. Con la ionización por impacto electrónico, en particular, la ausencia de iones de interferencia podrá utilizarse como base para la identificación cuando el espectro del analito sea muy sencillo.
68. La ionización por impacto electrónico, o por fragmentación posterior de iones seleccionados (EM/EM), asociada con la obtención de espectros de exploración completa, proporciona generalmente la prueba más concluyente de la identidad y de la cantidad. Los espectros de masas obtenidos con procesos menos energéticos (por ejemplo, ionización química, ionización a presión atmosférica) pueden ser demasiado sencillos para confirmar la identidad sin realizar otras pruebas. Salvo que sea muy característica la relación isotópica de los iones del perfil cromatográfico de los isómeros del analito, probablemente será necesario obtener datos complementarios. Esto puede conseguirse mediante: i) un sistema diferente de separación cromatográfica; ii) una técnica diferente de ionización; iii) EM/EM; iv) uso de EM de resolución media/alta; o v) modificación de la fragmentación cambiando la «tensión de cono» en CL-EM. Cuando se utilice EM de resolución media/alta o EM/EM, siempre que sea posible los iones seleccionados serán característicos del plaguicida y no comunes a muchos compuestos orgánicos.
69. Los espectros de exploración completa proporcionan la identificación más concluyente, pero la sensibilidad puede mejorarse mediante exploración de una banda limitada de masas o mediante seguimiento de iones seleccionados. Con estas técnicas, el requisito mínimo se refiere a datos procedentes de dos iones de $m/z > 200$, o tres iones de $m/z > 100$. En ciertos casos puede ser necesario obtener datos complementarios (véase el punto 68), que deberán aportarse cuando el espectro del analito no permita la satisfacción de estos requisitos.

Confirmación en un laboratorio independiente

70. Cuando no sea posible confirmar en el mismo sitio residuos importantes, la confirmación podrá realizarse en otro laboratorio, cuando sea posible.

Comunicación de los resultados*Expresión de los resultados*

71. Los resultados deben expresarse normalmente según se definen por el LMR y en mg/kg. Las muestras donde los residuos estén a una concentración inferior al NMC deberán comunicarse como <(NMC) mg/kg.

Cálculo de los resultados

72. En general, los datos de los residuos no deben corregirse para tener en cuenta la recuperación. La recuperación sistemática permite la supervisión de los resultados analíticos y proporciona una orientación general sobre la exactitud de los mismos. No establece necesariamente la exactitud y la incertidumbre (véase el punto 77) conseguidos con una muestra en concreto. Los resultados no deben corregirse para tener en cuenta los valores de los blancos cuando éstos se deban al analito (véase el punto 41).
73. Cuando se obtengan datos confirmados procedentes de una única porción analítica (es decir, el residuo no infringe las normas ni es raro), el resultado comunicado será el obtenido con la técnica de detección que se considere más exacta. En general, esta será la técnica que proporcione mayor especificidad. Cuando se obtengan resultados con dos o más técnicas igualmente exactas, se comunicará el valor medio.
74. Cuando se hayan analizado dos o más porciones analíticas, se comunicará la media aritmética de los resultados más exactos obtenidos con cada porción. Cuando se realice una buena trituración o mezclado de las muestras, la DTR de los resultados entre las porciones analíticas no debe superar el 30 % si el residuo medido se encuentra en una concentración significativamente superior al LD. En la zona próxima al LD, la variación de los resultados puede ser mucho mayor, aspecto que debe tenerse en cuenta a la hora de decidir qué medidas han de adoptarse.
75. Cuando la definición de un LMR incluye dos o más compuestos, en los residuos suele predominar un solo componente. Si los componentes se detectan por separado (y no como fracción común), el límite global de comunicación del plaguicida debe ser el NMC del componente que produzca la respuesta más baja teniendo en cuenta la molaridad. Por ejemplo, si el NMC de los isómeros del endosulfano es de 0,05 mg/kg y el del metabolito sulfatado es de 0,1 mg/kg, entonces el límite global de comunicación del endosulfano será 0,1 mg/kg. Cuando el patrón de referencia contenga dos o más componentes que produzcan respuestas molares similares pero que varíen en la concentración, como, por ejemplo, los isómeros mezclados del clorfenvinfos, el límite de comunicación podrá aplicarse al componente que produzca la mayor respuesta absoluta. Si se adopta este punto de vista, la falta del perfil característico de un componente que sirva para la identificación de los residuos en la zona del límite de comunicación puede hacer necesario el uso de una técnica de confirmación más rigurosa.

Redondeo de los datos

76. Al comunicar resultados <0,1 mg/kg, los datos deben redondearse a una cifra significativa; los resultados $\geq 0,1$ pero <10 mg/kg deben redondearse a dos cifras significativas; los resultados

≥ 10 mg/kg pueden redondearse a tres cifras significativas o a un número entero. Estos requisitos no reflejan necesariamente la incertidumbre asociada a los datos.

Cuantificación de la incertidumbre de los resultados

77. La incertidumbre de las medidas constituye un indicador cuantitativo útil de la confianza que puede asignarse a los resultados. Los datos sobre la incertidumbre no suprimen la necesidad de realizar una confirmación y su destino principal es el de servir de apoyo a resultados muy importantes. Las normas ISO de evaluación y expresión de la incertidumbre en las medidas⁽¹⁾ exigen la identificación de las posibles fuentes de incertidumbre que afecten al resultado. Puede adoptarse este enfoque formal, en caso necesario, pero también puede emplearse un método más sencillo, como el uso de la desviación típica de la repetibilidad o de la reproducibilidad interna. Estos valores pueden deducirse a partir de los datos de recuperación o del análisis de materiales de referencia. No obstante, los datos sobre la incertidumbre deben referirse al plaguicida concreto y es conveniente que se hayan obtenido a partir de la matriz correspondiente, a un nivel próximo al de la muestra. Por tanto, puede ser necesario conseguir datos sobre la incertidumbre a partir de las recuperaciones a lo largo de toda una gama de concentraciones. Lo mejor sería que los datos sobre la incertidumbre procedieran de unos análisis repetidos de 5 a 10 porciones de la muestra, incluyendo así las incertidumbres del submuestreo y del análisis. La incertidumbre puede expresarse como intervalo de confianza del 95 % del resultado.

Decisiones sobre la conformidad

78. La decisión sobre si los resultados indican o no que un residuo supera un LMR debe tener en cuenta la concentración hallada y la validez de la medición indicada por los correspondientes datos de control de calidad. Las decisiones sobre las medidas necesarias en consecuencia deben tomarse según las peculiaridades de cada caso.
79. Cuando los residuos medidos en las muestras tomadas de un lote no superen los LMR, el lote es conforme a los LMR.
80. Cuando los resultados de las muestras de laboratorio tomadas de un lote superen los LMR, la decisión de que el lote no es conforme deberá tener en cuenta: i) la gama de resultados obtenidos con las muestras de laboratorio repetidas o con las porciones analíticas repetidas, en su caso; y ii) la exactitud y la incertidumbre del análisis. En general, una decisión de no conformidad exige una calibración aceptable, una determinación de recuperación simultánea y datos de confirmación. Cuando la presencia de un plaguicida sea inaceptable independientemente de su nivel, el lote se considera no conforme si el residuo se encuentra a un nivel igual o superior al NMC y su identidad ha quedado confirmada.
81. Cuando la presencia de un nivel bajo de un plaguicida debe desencadenar medidas de aplicación de la normativa, deberá considerarse la posibilidad de que se haya producido una contaminación cruzada antes o después del muestreo, o bien durante el mismo.

Conservación de la información

82. Se conservarán para su examen los registros de datos de las muestras, los diarios de laboratorio, los cromatogramas, los cuadros de resultados, los discos o cintas que contengan datos cromatográficos o espectrales, etc. Tras la presentación del informe, los datos se conservarán durante cinco años en caso de muestras no conformes, o dos años en caso de muestras conformes.

⁽¹⁾ Anónimo (1993), «Guide to the expression of uncertainty in measurement» (ISBN 92-67-10188-9) ISO, Ginebra, Suiza.

Glosario

Lote	Respecto a los procesos de extracción, depuración y similares, un lote es una serie de muestras tratadas por un mismo analista (o equipo de analistas) en paralelo, generalmente en un mismo día, y debe incorporar al menos una determinación de recuperación. Respecto al procedimiento de detección, un lote es una serie de determinaciones realizadas sin interrupción temporal significativa y con incorporación de todas las determinaciones de calibración pertinentes. Los lotes de las determinaciones pueden designarse también como «series analíticas», «secuencias de series», «series cromatográficas», etc., pero cuando se manejen formatos como las placas de 96 pocillos se considerará que un lote está formado por una placa. Un lote de determinaciones puede incorporar varios lotes de extracción.
Blanco	<p>i) Muestra de la que se sabe que no contiene niveles detectables del analito buscado. El extracto (o equivalente) de una muestra de este tipo puede designarse como blanco matricial.</p> <p>ii) Análisis completo realizado con los disolventes y reactivos exclusivamente, en ausencia de cualquier muestra (en ciertos casos, podrá ser necesario poner agua en lugar de la muestra para que el análisis sea realista). También se conoce como blanco de reactivos o blanco de procedimiento.</p>
Encuadramiento	Organización de un lote de determinaciones de forma que el sistema de detección se calibre inmediatamente antes y después del análisis de las muestras. Por ejemplo, sustancia de calibración 1, sustancia de calibración 2, muestra 1, ..., muestra n , sustancia de calibración 1, sustancia de calibración 2.
Calibración	Determinación de la respuesta que produce el analito en el sistema de detección, a lo largo de una banda de concentraciones que deben comunicarse y en el momento en que se analizan las muestras. Las soluciones, etc., utilizadas con este fin pueden designarse como soluciones de calibración, patrones de calibración o extractos de calibración. La calibración de la respuesta del detector es totalmente diferente de la calibración del equipo volumétrico y de pesada, de la calibración de masa de los espectrómetros de masas, etc.
CHEK	Sistema de prueba de la idoneidad organizado por la Inspección de protección sanitaria, Groninga, Países Bajos.
DCE	Detector de captura electrónica (siglas en inglés: ECD).
ELISA	Ensayo de inmunoabsorción enzimática.
UE	Unión Europea.
FAPAS	Sistema de evaluación de la calidad de los análisis alimentarios, programa de comprobación de la idoneidad organizado por el Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación, Norwich, Reino Unido.
DFL	Detector de fotometría de llama (puede ser específico de la detección de azufre o de fósforo) (siglas en inglés: FPD).
CG	Cromatografía de gases (cromatografía gas-líquido) (siglas en inglés: GC).
Reproducibilidad interna	Repetibilidad de la recuperación de un analito, lograda dentro de un laboratorio utilizando el mismo método en varias o múltiples ocasiones.
CL	Cromatografía de líquidos (principalmente, cromatografía de líquidos de alta resolución, CLAR) (siglas en inglés: LC y HPLC).

NMC	Nivel mínimo calibrado. Es la concentración mínima de analito con la que se ha calibrado el sistema de detección, para determinar la presencia o ausencia de residuos mensurables. Normalmente constituye el límite de comunicación (siglas en inglés: LCL).
Nivel	Generalmente se refiere a la concentración (por ejemplo, mg/kg, µg/ml) pero también puede referirse a la cantidad (por ejemplo, ng, pg).
LD	Límite de determinación (o límite de cuantificación) (siglas en inglés: LOD).
Blanco matricial	Véase „blanco“.
LMR	Límite máximo de residuos (siglas en inglés: MRL).
Calibración con ajuste matricial	<p>Véase también „calibración“. Uso de soluciones de calibración, o compartimentos <i>headspace</i>, o fibras de MEFS, etc., todos cuyos componentes (distintos del analito) son similares a los de las soluciones, etc., equivalentes obtenidas de las muestras que se van a analizar, o producen el mismo efecto sobre la respuesta analítica que dichas soluciones. El blanco matricial (véase „blanco“, más arriba) debe prepararse con disolventes, reactivos, depuración, etc., similares a los utilizados para el análisis de las muestras correspondientes. En la práctica, el plaguicida se añade a un extracto en blanco (o a una muestra en blanco para el análisis <i>headspace</i>) de una matriz similar a la analizada. Los objetivos perseguidos son los siguientes:</p> <p>i) compensar los efectos de aumento o supresión de la respuesta del analito inducidos por las sustancias coextraídas de la muestra;</p> <p>ii) proporcionar un cromatograma de integración con interferencias subyacentes comparables a las de la muestra.</p> <p>La matriz utilizada puede diferir de la de las muestras si se comprueba que sirve para conseguir estos objetivos.</p>
EM	Espectrometría de masas (siglas en inglés: MS).
EM/EM	Espectrometría de masas en cascada, incluyendo aquí EM ⁿ . Consiste en un procedimiento de EM donde un ion concreto procedente del proceso de ionización primaria se aísla, fragmenta por colisión o de otra forma, y los iones producidos se separan (EM/EM o EM ²). El proceso puede repetirse con una secuencia de iones producto (EM ⁿ), aunque no suele ser práctico con los residuos de bajo nivel.
DNF	Detector de nitrógeno-fósforo (siglas en inglés: NPD).
Cebado	Desactivación preliminar de una columna o inyector de CG, mediante inyección de una solución o extracto adecuado inmediatamente antes del inicio de un lote de determinaciones. El aumento en la respuesta al analito que se produce normalmente se debe a un aumento de la transmisión. En principio, no es necesario que los extractos utilizados para el cebado sean de una matriz idéntica a la de las muestras que se vayan a analizar. Para evitar el arrastre al análisis siguiente, generalmente es preferible que los extractos de cebado contengan una cantidad de plaguicida que sea pequeña o no detectable.
Blanco de procedimiento	Véase „blanco“.
Blanco de reactivos	Véase „blanco“.
Plaguicida de referencia	Plaguicida que debe incorporarse a las determinaciones de recuperación y calibración en cada lote de análisis (puntos 33-35).

Material de referencia	Muestra que se ha caracterizado respecto a su contenido de un plaguicida. Los materiales certificados de referencia se caracterizan normalmente en varios laboratorios, respecto a su concentración y homogeneidad de la distribución del plaguicida. Los materiales internos de referencia se caracterizan en un único laboratorio y, en la medida de lo posible, debe haberse demostrado que son homogéneos y estables.
Espectro de referencia	Espectro de absorción (por ejemplo, UV, IR), fluorescencia, productos de ionización (EM), etc., obtenido del analito y que puede ser característico del mismo. Es preferible que el espectro de masas de referencia se obtenga a partir del patrón de referencia (o de una solución del patrón de referencia) con el instrumento utilizado para el análisis de las muestras, bajo condiciones similares de ionización.
Patrón de referencia	Muestra relativamente pura de un analito (o patrón interno), de pureza conocida. Generalmente, esta pureza es >90%, excepto en caso de concentrados técnicos de determinados plaguicidas.
Límite de comunicación	Nivel mínimo al que los residuos se comunican como números absolutos. Puede representar el límite práctico de determinación, o puede estar por encima de dicho nivel para limitar los costes del análisis. Debe ser igual al nivel mínimo calibrado (NMC), por debajo del cual no hay datos experimentales que demuestren que los residuos se detectan y calibran satisfactoriamente.
DTR	Desviación típica relativa (coeficiente de variación) (siglas en inglés: RSD).
EFS	Extracción mediante fluido supercrítico (siglas en inglés: SFE).
Dilución en fase sólida	Dilución de un plaguicida por distribución dentro de un sólido finamente dividido, como el polvo de almidón. Normalmente, se utiliza sólo con analitos insolubles, como los ditiocarbonatos complejos.
S/R	Relación señal/ruido (siglas en inglés: S/N).
MEFS	Microextracción en fase sólida (siglas en inglés: SPME).

ANEXO III

DOCUMENTO DE TRABAJO

para orientar a los Estados miembros en la aplicación de las recomendaciones de la Comisión en relación con los programas coordinados de control destinados a garantizar la observancia de los contenidos máximos de residuos de plaguicidas en determinados productos de origen vegetal, incluidas las frutas y hortalizas, así como en la presentación de los informes de los Estados miembros sobre los programas nacionales de control

INTRODUCCIÓN

1. Desde 1995, la Comisión ha adoptado y publicado varias recomendaciones sobre el control de las frutas y hortalizas (véase el anexo 3).
- 1.2. La autoridad de vigilancia de la AELC efectúa recomendaciones paralelas y, en la práctica, Noruega participa en todas las conversaciones en materia de control, exceptuando las del Comité fitosanitario permanente, y presenta informes a la Comisión.
- 1.3. La finalidad del presente documento de trabajo es indicar soluciones para las dudas y las situaciones confusas que se producen. Es de esperar que todos los Estados miembros puedan comenzar a aplicar los diversos cambios de esta versión de las directrices en sus informes sobre el programa de control de 1997 (que deben presentar antes del 31 de agosto de 1998) y que puedan aplicarlos definitivamente en los informes del programa de 1998.

ENVIÓ DE LOS INFORMES

2. Los Estados miembros deberán enviar sus informes de control a la Comisión (DG VI, DG XXIV y Centro Común de Investigación) y a los demás Estados miembros (véanse los puntos de contacto de la lista del anexo 1).
- 2.1. Los Estados miembros deberán enviar directamente sus informes a la Comisión, por correo electrónico o en disquete y con arreglo a lo dispuesto en esta nota, para facilitar la labor de cotejo y compilación de un informe de toda la CE.

FORMATO DEL INFORME

3. Los informes deberán elaborarse en el formato indicado en los cuadros A, B, C y D del anexo del documento de trabajo 1609/VI/97-rev. 5 (disponible mediante pedido — véanse los puntos siguientes).
- 3.1. Los informes de los Estados miembros deberán realizarse también en forma de texto. En particular, los Estados miembros deberán presentar un resumen de una página (400-500 palabras) de sus respectivas actividades de control a lo largo del año, adjuntando si posible una versión en inglés, que se incluirá en un informe europeo preparado por la Comisión. En dicho resumen se diferenciarán las actividades enmarcadas en el programa de control coordinado europeo y las actividades enmarcadas en el programa de control coordinado europeo y las actividades nacionales de control y se dará, entre otra, la siguiente información:
 - 3.1.1. Un resumen de la situación estadística, indicando:
 - el número total de muestras (no de análisis) de todos los tipos de alimentos examinados (sin detallar estos últimos);
 - el número total de muestras (no de análisis) en las que *se hayan buscado* residuos de plaguicidas *sin detectarlos*;

- el número total de muestras (no de análisis) en las que se hayan detectado uno o varios residuos en niveles inferiores a los contenidos máximos;
 - el número total de muestras (no de análisis) en las que se hayan detectado uno o varios residuos en niveles superiores a los contenidos máximos (indicar por separado el nivel total y el exceso con respecto a los contenidos máximos de la CE).
- 3.1.2 Una breve indicación del número total de residuos analizados o, si procede, una estimación de los mismos [...].
- 3.1.3 Una relación de los diez residuos de plaguicidas más frecuentes, por orden decreciente de aparición.
- 3.1.4 Una sinopsis de los datos relativos al número de muestras y la garantía de calidad (véase el punto 12).

FORMATO DEL INFORME — CARACTERÍSTICAS INFORMÁTICAS/DEL DISQUETE

- 4.1. Los resultados del control coordinado comunitario deben presentarse en cuadros de Excel.
- 4.1.1. La relación de plaguicidas seguirá el orden alfabético inglés/el orden indicado en la recomendación.

INFORMES EN FORMA DE CUADROS

5. Además del resumen indicado en el punto 3.1, deberán elaborarse informes en forma de cuadros con arreglo a lo indicado en el anexo:
- Cuadro A: resumen estadístico (todas las actividades de control de plaguicidas).
 - Cuadro B: notificación del programa coordinado (ejercicio específico) a la Comisión Europea.
 - Cuadro C: notificación de muestreos y actividades de control a la Comisión Europea.
 - Cuadro D: pormenores de los residuos detectados que superen los contenidos máximos (únicamente contenidos máximos armonizados de la CE, es decir, excluyendo los contenidos máximos nacionales en posiciones abiertas).
 - Cuadro E: pormenores de las muestras con residuos múltiples (dos o más) en muestras simples.

CONTENIDOS MÁXIMOS DE RESIDUOS COMUNITARIOS Y NACIONALES

6. Las Recomendaciones de la Comisión sobre los programas coordinados de control, incluida la correspondiente a 1998, se refieren únicamente a los contenidos máximos de residuos establecidos en el anexo II de la Directiva 90/642/CEE; las Recomendaciones para el año 1999 y siguientes también incluirán los contenidos máximos establecidos en el anexo II de la Directiva 86/362/CEE. Los Estados miembros pueden fijar contenidos máximos de residuos para los plaguicidas o productos no incluidos en estas Directivas y, por supuesto, también pueden fijar contenidos máximos nacionales para los plaguicidas y productos que, aun estando incluidos en ellas, estén en una posición «abierta».

NIVELES DE REFERENCIA

Los niveles de referencia de cada residuo de plaguicida fueron señalados por el Consejo cuando se fijaron los contenidos máximos. En principio, el nivel de referencia es el límite de cuantificación que se puede alcanzar sistemáticamente de manera habitual en los laboratorios de control.

7. [...] Los Estados miembros deberán elaborar informes específicos, con la información adecuada, sobre los problemas que planteen los niveles de referencia *y/o señalar esos casos para intentar solucionarlos.*

CONTROL SISTEMÁTICO — MUESTREOS — SUPERVISIÓN

8. Históricamente, los programas nacionales de control no se han realizado por muestreo dado que siempre se ha buscado aprovechar al máximo los limitados recursos disponibles concentrándolos en áreas problemáticas conocidas o sobre las que se tenían dudas. Los programas plurianuales nacionales suelen centrarse en determinados productos de forma rotatoria y tienden siempre a orientarse por determinados criterios.

CONTROL DE CONFORMIDAD — APLICACIÓN — ORIENTACIÓN

9. El artículo 4 de la Directiva 89/397/CEE se refiere también a las inspecciones en los casos en que se sospeche la no conformidad de los productos. El control de conformidad es más que un control de rutina y, normalmente, se realiza cuando se han detectado residuos por encima de los contenidos máximos previamente; puede ser días o semanas después *y/o* durante la siguiente campaña de producción o importación y puede incluir la retención de la mercancía hasta que acaben los análisis.
 - 9.1. Se arguye generalmente que el control de conformidad desemboca en la detección de un mayor número de casos en los que se superan los contenidos máximos de residuos, pero es evidente que la divulgación de esta circunstancia tiene unos efectos disuasorios que puede dar lugar a que disminuya el número de casos detectados.
 - 9.2. Los Estados miembros deberán determinar qué partes de sus programas de control constituyen controles de conformidad claramente identificables y señalarlas por separado en los cuadros C y D del anexo.

REBASAMIENTO DE LOS CONTENIDOS MÁXIMOS DE RESIDUOS

10. El cuadro D del anexo debe rellenarse con información sobre cada una de las muestras que rebase los contenidos máximos de residuos. En sus informes anuales, los Estados miembros deben indicar claramente los casos de rebasamiento de los contenidos máximos que hayan incluido. Pueden ser:
 - casos en los que el laboratorio de análisis ha certificado un rebasamiento en el contexto de la garantía de calidad aplicable a los análisis;
 - casos en los que se ha amonestado oficialmente a la persona en cuyo poder obraban los productos inspeccionados de los que se han tomado muestras;
 - casos que han dado lugar a consecuencias legales o administrativas como, por ejemplo, procesamientos, penalizaciones o multas.

RESIDUOS MÚLTIPLES

11. En el cuadro E del anexo deben figurar los datos de las muestras simples en las que se hayan detectado más de dos residuos de plaguicida. Este cuadro responde a la preocupación que existe actualmente sobre los efectos de los residuos múltiples; los datos que se recaben sobre este tipo de casos serán evaluados por especialistas (tanto desde el punto de vista toxicológico como desde el de la concesión de autorizaciones). Los Estados miembros deben remitir los datos tanto de los residuos de plaguicidas armonizados como, si es posible, de los plaguicidas nacionales. Se tiene el propósito de entregar un expediente completo con datos sobre residuos múltiples al Comité Científico de las Plantas como guía para posibles actuaciones.

GARANTÍA DE CALIDAD

12. La información sobre la garantía de la calidad de los datos suministrados a la Comisión es un puntal fundamental para el trabajo de control de los residuos de plaguicidas y se incluirá en los informes europeos anuales.
 - 12.1. Los Estados miembros deben informar de las actuaciones nacionales destinadas a garantizar la calidad de la información remitida a la Comisión; ello incluye, entre otras, las actuaciones que completen las llevadas a cabo en el contexto de los tres campos en los que se realizan actuaciones relativas a la garantía de calidad en la CE y el EEE: autorización de laboratorios, pruebas de aptitud CE y procedimientos de control de calidad para el análisis de los residuos de plaguicidas-directrices para el control de los residuos en la Unión Europea.
 - 12.1.1. Autorización de laboratorios (en aplicación de lo dispuesto en el artículo 3 de la Directiva 93/99/CE sobre medidas adicionales relativas al control oficial de los productos alimenticios): los laboratorios que realizan análisis de residuos de plaguicidas en alimentos deben obtener la preceptiva autorización antes del 1 de noviembre de 1998. Las Recomendaciones de la Comisión para 1997 y 1998 piden que se comunique información sobre la autorización; las de 1999 y siguientes especifican además que dicha información debe incluir el tipo de autorización, el organismo de autorización y una copia del certificado de autorización. A partir de 1999, la Comisión no aceptará información procedente de laboratorios de los Estados miembros que no estén autorizados.
 - 12.1.2. Las primeras pruebas de aptitud CE se realizaron en 1997. El objetivo es efectuarlas anualmente. Los laboratorios que participen en ellas tendrán más posibilidades de conseguir la autorización y una de las condiciones de aceptación de datos por parte de los Estados miembros antes de su envío a la Comisión será que el laboratorio en cuestión, además de estar autorizado (véase el punto 12.1.1), haya participado en pruebas de aptitud.
 - 12.1.3. Procedimientos de control de calidad para el análisis de los residuos de plaguicidas-directrices para el control de los residuos en la Unión Europea. Esta directrices (documento VI/7826/97) fueron desarrolladas y debatidas en el Seminario sobre control de calidad celebrado en Oeiras (Portugal) en septiembre de 1997. Tal como acordó el grupo de trabajo del Comité fitosanitario permanente (20 y 21 de noviembre de 1997), los Estados miembros y Noruega procurarán aplicar dichas directrices a partir de 1998 e informarán de su aplicación a la Comisión, especialmente cuando surjan dificultades. Se prevé organizar más seminarios sobre control de calidad en función de las posibilidades presupuestarias y, en principio, cada dos años.

ANEXO 1

Autoridades nacionales y puntos de contacto del programa de control de los residuos de plaguicidas

(véase el informe CE de 1996)

ANEXO 2

Plaguicidas para los que se han establecido contenidos máximos de residuos en el anexo II de cada una de las Directivas 86/362/CEE, 86/363/CEE y 90/642/CEE

Contenidos máximos de residuos establecidos en las Directivas 93/57/CEE y 93/58/CEE (35 compuestos: vigentes desde el 31 de diciembre de 1993)

Acefato
Clortalonil
Clorpirifós
Clorpirifós-metil
Cipermetrín
Deltametrín
Fenvalerato
Glifosato
Imazalil
Iprodiona
Permetrín
Carbendazima (*Benomilo*, Carbendazima, Tiofanatometil)
CS₂ (*Maneb*, Mancoceb, Metiram, Propineb, Zineb)
Metamidofós
Procimidona
Vinclozolina
DDT
Amitrol
Atrazina
Binapacril
Bromofós-etil
Captafol
Dicloroprop
Dinoseb
Dioxatión
Endrín
Dibromuro de etileno
Fenclorfós
Heptacloro
Hidracida maleica
Bromuro de metilo
Paraquat
TEPP
Canfecloro (toxafeno)
2,4,5-T

Contenidos máximos de residuos establecidos en las Directivas 94/29/CE y 94/30/CE (12 compuestos: vigentes desde el 30 de junio de 1995)

Daminozida
Lambda-cihalotrín
Propiconazol
Carbofurano
Carbosulfán
Benfurocarb
Furatiocarb
Ciflutrín
Metalaxil
Benalaxil
Fenarimol
Etefón

Contenidos máximos de residuos establecidos en las Directivas 95/38/CE y 95/39/CE (6 compuestos: vigentes desde el 1 de julio de 1996)

Metidatión
Metomilo (Tiodicarb)
Amitraz
Pirimifós-metil
Aldicarb
Tiabendazol

Contenidos máximos de residuos establecidos en las Directivas 96/32/CE y 96/33/CE (13 compuestos: vigentes desde el 30 de abril de 1997)

Triforina
Endosulfán
Fentión
Forato
Dicofol
Clormecuat
Propizamida
Propoxur
Disulfotón
Óxido de fenbutaestán
Triazafós
Diazinón
Mecarbam

ANEXO 3

Recomendaciones de la Comisión acerca del control de los residuos de plaguicidas

Recomendación 95/156/CE de la Comisión, de 8 de marzo de 1995, relativa a un programa coordinado de inspecciones en 1995 para garantizar el cumplimiento de los contenidos máximos de residuos de plaguicidas en determinados productos de origen vegetal, incluidas las frutas y hortalizas

(DO L 103 de 6.5.1995, p. 38)

Recomendación 96/199/CE de la Comisión, de 1 de marzo de 1996, relativa a un programa coordinado de inspecciones para 1996 que garantice el cumplimiento de los contenidos máximos de residuos de plaguicidas en determinados productos de origen vegetal, incluidas las frutas y hortalizas

(DO L 64 de 14.3.1996, p. 18)

Recomendación 96/738/CE de la Comisión, de 2 de diciembre de 1996, relativa a un programa coordinado de inspecciones para 1997 que garantice el cumplimiento de los contenidos máximos de residuos de plaguicidas en determinados productos de origen vegetal, incluidas las frutas y hortalizas

(DO L 335 de 24.12.1996, p. 54)

Recomendación 97/822/CE de la Comisión, de 3 de noviembre de 1997, relativa a un programa comunitario de control coordinado para 1998 destinado a garantizar el respeto de los contenidos máximos de residuos de plaguicidas en determinados productos de origen vegetal, incluidas las frutas y hortalizas

(DO L 337 de 9.12.1997, p. 14)
